

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-229193

(P2002-229193A)

(43)公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ⁸ (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1 4 J 0 0 2
C 0 8 F 12/14		C 0 8 F 12/14	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/41		5/41	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 80 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-29752(P2001-29752)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

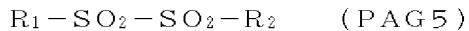
【課題】 電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上を目指すものであり、電子線又はX線の使用に対して感度と解像度、レジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)ジスルホン基を有する化合物、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び(C)アルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ジスルホン基を有する化合物、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び(C)アルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】(A)ジスルホン基を有する化合物が一般式(PAG5)で表される化合物であることを特徴とする電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。



式(PAG5)中、R₁及びR₂は、各々独立に、置換基を有していてもよい、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

【請求項3】更に有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、電子線、X線等を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる高感度なポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにリソグラフィーに用いられる露光装置の光源波長は益々短波長化し、現在ではKrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)の実用が進められ、更にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用について研究が進められている。一方、電子線、X線、EUV(13nm)などの高エネルギー線による微細パターン形成が検討されている。特に電子線、X線は次世代以降のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像度、且つ矩形なプロファイル形状を形成し得るポジ型レジストの開発が望まれている。

【0003】電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突を起こす過程で化合物にエネルギーを与え、レジスト材料の反応を生じし画像を形成させるものである。一般に電子線レジストの場合、入射する電子が電荷を持ち、レジスト材料を構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼし合うた

め、電子線がレジスト膜に入射した際には散乱を生じる(電子の散乱については「THOMPSON, WILLSON, BOWDEN著 "Introduction to Microlithography" ACS Symposium Series 219, P. 47-63」に記載)。そのため照射部では、レジスト膜表面より基板界面に向け照射部が広がり、ポジ型レジストの場合、逆テーパー形状のパターンプロファイルを形成したり、解像度の低下を起こすなどの問題があった。電子線を高加速化することにより直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなると高解像度で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方で電子線のレジスト膜に対する透過性が増加し、感度が低下するという問題が生じた。この様に電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像度、レジスト形状がトレード・オフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。

【0004】これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学增幅型レジストが用いられ、ポジ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性基を酸分解性基で保護した樹脂、酸発生剤から成る化学增幅型組成物が有効に使用されている。

【0005】このような酸分解性基で保護された樹脂としては、例えば、特開昭59-45439公報、特開昭60-3625公報、特開昭62-229242公報、特開昭63-27829公報、特開昭63-36240公報、特開昭63-250642公報、Polym. Eng. Sci., 23巻, 12頁(1983); ACS. Sym. 242巻, 11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月公報、91頁; Macromolecules, 21巻, 1475頁(1988); SPIE, 920巻, 42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級または2級炭素(例えばtert-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステルまたは炭酸エステル化合物との組合せ系があげられる。

【0006】特開平2-198747号公報にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロビラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。特開平4-219757号公報には同様にポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基の20~70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。更に特開平5-249682号公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が開示されている。

【0007】また特開平8-123032号公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。更に、特開平5-113667号公報、特開平6-266112号公報、特開平6-289608号公報、特開平7-209868号公報にはヒドロキシスチレンと(メタ)アクリ

レート共重合体よりなるフォトレジスト組成物が開示されている。

【0008】更に、特開平3-249654号公報にはp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンのポリマーを用いた化学增幅型フォトレジスト組成物や米国特許第4,491,628号公報には酸発生剤としてオニウム塩を用いたレジスト組成物が開示されている。

【0009】また、tert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、アセタール基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物を樹脂成分とし、放射線の照射により酸を発生する化合物および有機カルボン酸化合物とを含むポジ型レジスト組成物が特開平8-262721公報、特開平9-6002公報、及び特開平9-22117公報に、tert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、アセタール基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物を樹脂成分とし、放射線の照射により酸を発生する化合物と有機カルボン酸化合物及びアミン成分とを含有するポジ型レジストが特開平9-6001公報に開示されている。

【0010】また酸発生剤については、特公平8-3635号には有機ハロゲン化合物、特開平2-52348号にはB r、C 1が置換した芳香族化合物、特開平4-367864号、特開平4-367865号にはB r、C 1が置換したアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特開平2-150848号、特開平6-199770号にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特開平3-87746号にはハロアルカンスルホネート化合物、特開平4-210960号、特開平4-217249号にはジアゾジスルホン化合物、又はジアゾスルホン化合物、特開平4-336454号にはB r、I置換アルキルトリアジン化合物、特開平4-291258号にはスルホンアミド、スルホニイミド化合物、特開平4-291259号には多価フェノールのスルホン酸化合物、特開平4-291260号、特開平4-291261号、特開平6-202320号にはナフトキノンジアジド-4-スルホネート化合物、特開平5-210239号にはジスルホン化合物、特開平6-236024号にはN-オキシミドスルホネート化合物、米国特許第5344742号にはベンジルスルホネート化合物等が開示されている。

【0011】但しこれらの化合物の何れの組み合わせにおいても、高加速電圧条件下での電子線照射やX線照射で十分な高感度を得ることは困難であり、且つ感度と解像度、レジスト形状を満足し得るレベルで両立させることは課題となっていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上を目指すものであり、電子線又はX線の

使用に対して感度、解像度とレジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供することである。更に半導体素子の量産性に適合した高加速電圧の次世代EB照射装置（スループット向上を目指した、EBブロック照射機又はEBステッパー（逐次縮小投影照射機））に対応できる、高感度を示す電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し銳意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0014】(1) (A) ジスルホン基を有する化合物、(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び(C) アルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

20 (2) (A) ジスルホン基を有する化合物が一般式(PAG5)で表される化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

$R_1 - SO_2 - SO_2 - R_2$ (PAG5)

式(PAG5)中、R₁及びR₂は、各々独立に、置換基を有していてもよい、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

【0015】(3) 更に(D) 酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の電子線30又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0017】[1] ジスルホン基を有する化合物((A)成分)

本発明の組成物は、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)としてジスルホン基(-SO₂-SO₂-)を有する化合物を含有する。

【0018】ジスルホン基を有する化合物として、一般40式(PAG5)で表される化合物が好ましい。

$R_1 - SO_2 - SO_2 - R_2$ (PAG5)

式(PAG5)中、R₁及びR₂は、各々独立に、置換基を有していてもよい、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

【0019】ここで、アリール基としては、炭素数6～15個のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-

エチルヘキシル基、オクチル基を挙げることができる。シクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペニル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペニル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。アラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12個のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0020】これらのアリール基、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、オキシアルキル基、ハロアルキル基、アシル基を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子を挙げることができる。アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を挙げることができる。シクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペニル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペニル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0021】アルケニル基としては、好ましくは炭素数2～8個のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を挙げることができる。アラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12個のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0022】オキシアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のオキシアルキル基であり、例えばヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、もしくはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基等の炭素数1～4個のアシル基が置換したオキシメチル基、オキシエチル基、オキシプロピル基、オキシブチル基等を挙げることができる。ハロアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のハロアルキル基であり、例えばクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を挙げることができる。アシル基としては、好ましくは炭素数1～10個のアシル基であり、例えばホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベ

10

20

30

40

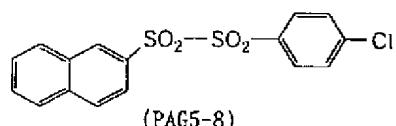
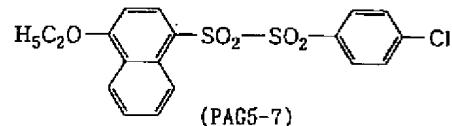
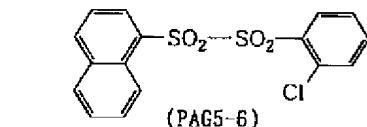
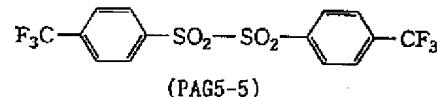
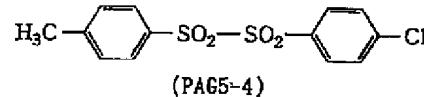
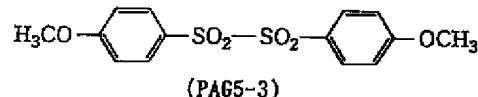
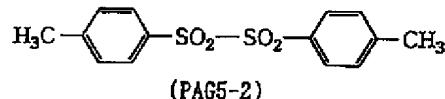
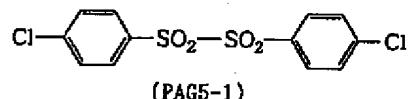
50

ンゾイル基等を挙げることができる。

【0023】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

【化1】



【0025】

【化2】

は1～7重量%である。またこれらの化合物は単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。(A)成分の化合物は公知の方法で合成できる。また、市販されているものを使用してもよい。

【0028】[2]併用してもよい酸発生剤

酸発生剤としてのジスルホン基を有する化合物に加えて、電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物を添加してもよい。このような電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

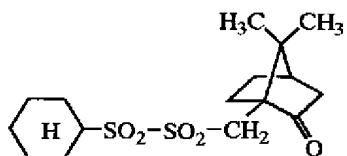
【0029】また、その他の本発明に用いられる電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物としては、た

とえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧洲特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、

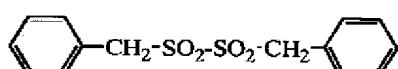
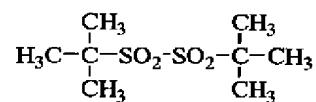
J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧洲特許第370,693号、同16,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特

【0026】

【化3】



(PAG5-16)



【0027】(A)成分の化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0.1～20重量%であり、好ましくは0.5から10重量%、更に好ましく

50

開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinsteiner et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TU NOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネット等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0030】また、これらの電子線又はX線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146050

38号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

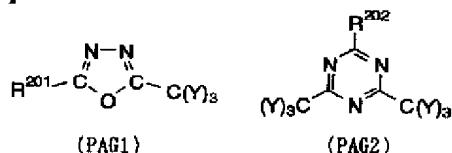
【0031】さらにV. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47)455(1971)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0032】上記電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0033】

[144]



【0034】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0035】具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

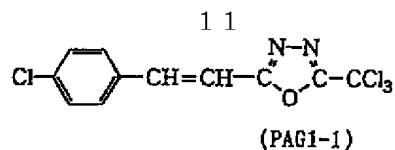
【0036】

【化5】

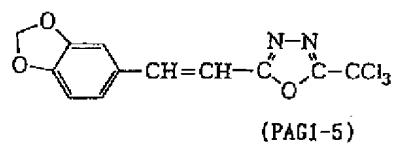
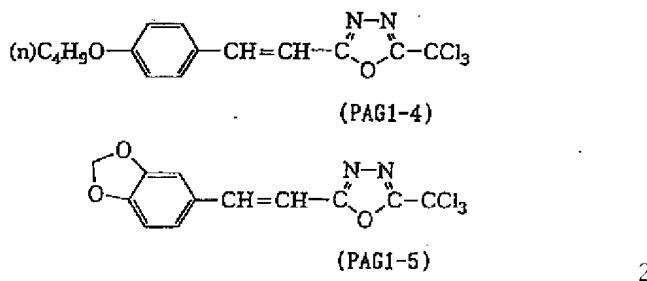
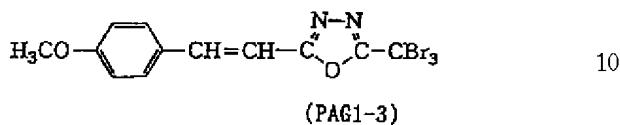
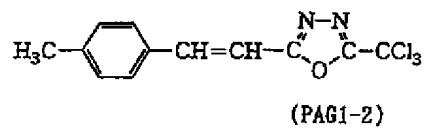
30

40

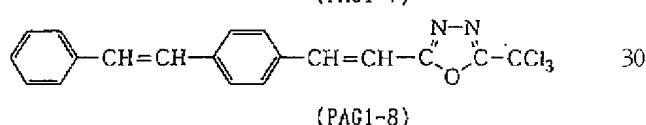
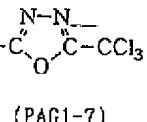
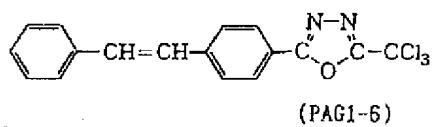
50

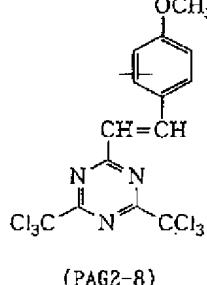
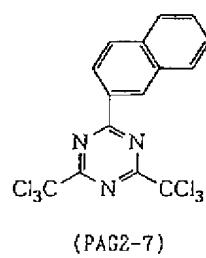
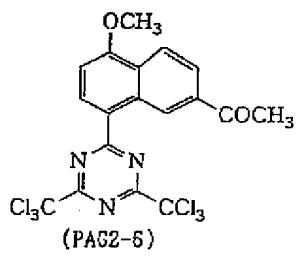
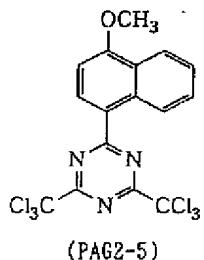
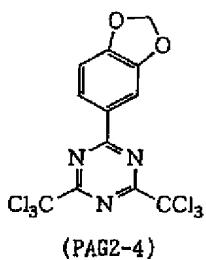
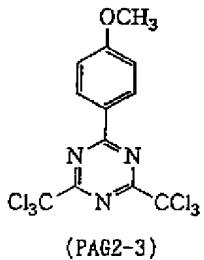
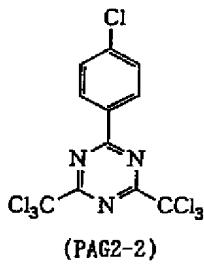
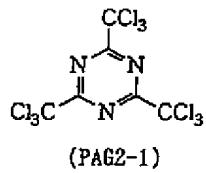


【0037】
【化6】



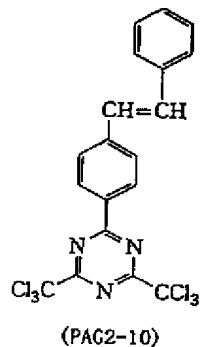
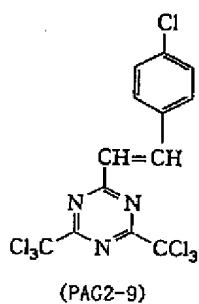
20





【0038】

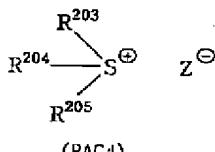
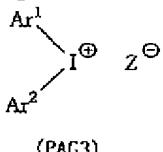
【化7】



【0039】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0040】

*【化8】



【0041】ここで式 Ar¹、Ar² は、各々独立、に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0042】R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい

置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

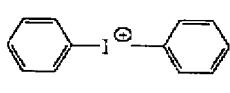
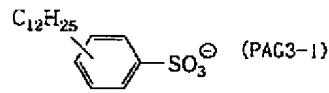
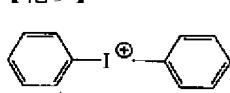
【0043】Z⁻はアニオンを表し、具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸（例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸）等の各アニオンが挙げられる。

【0044】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

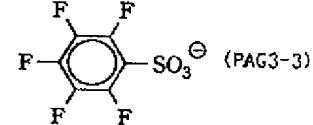
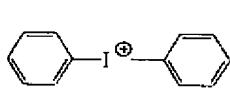
【0045】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

*【0046】

【化9】

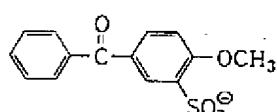
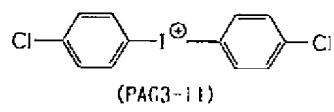
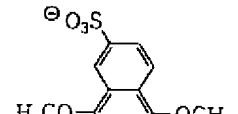
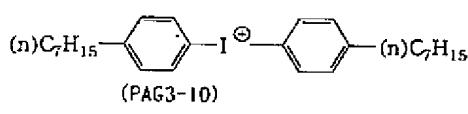
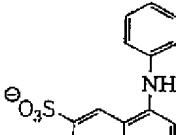
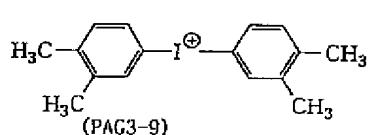
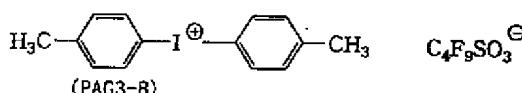
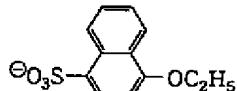
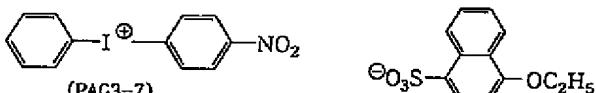
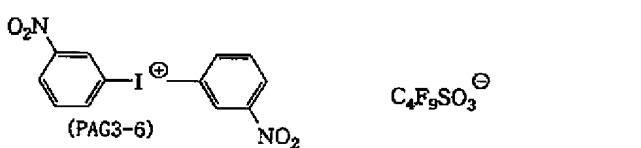
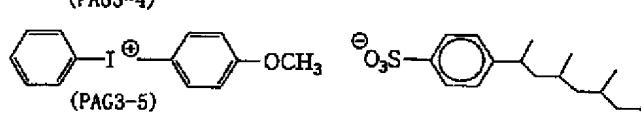
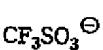


10



【0047】

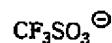
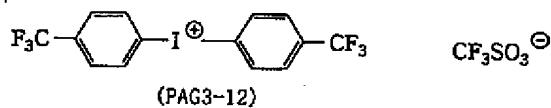
【化10】



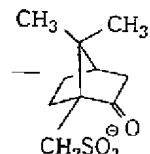
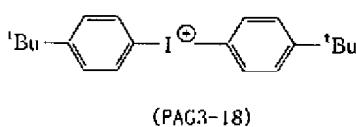
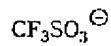
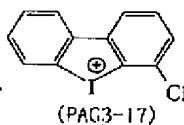
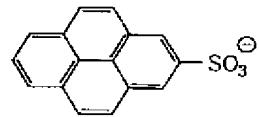
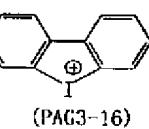
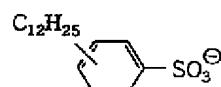
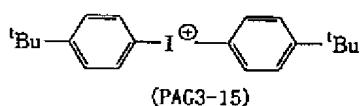
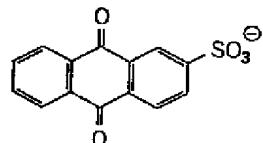
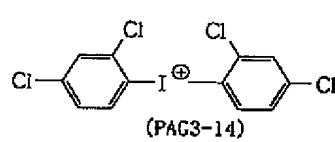
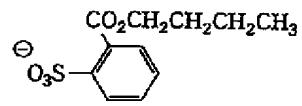
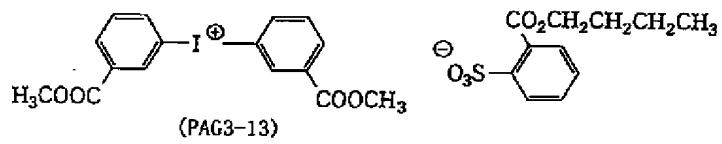
【0048】

* * 【化11】

17



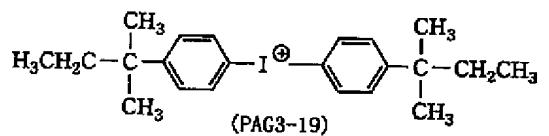
18



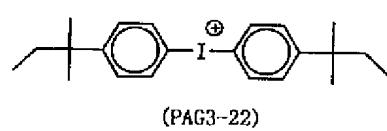
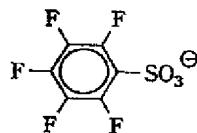
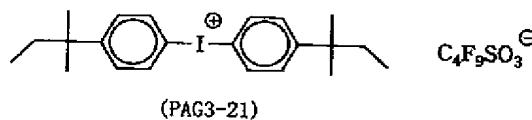
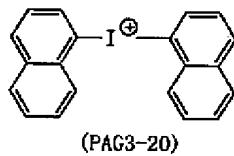
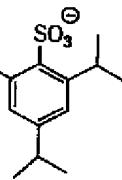
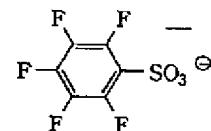
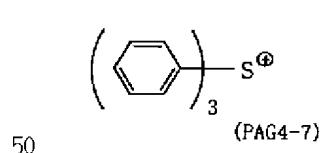
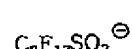
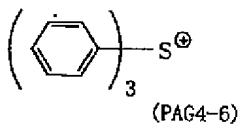
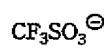
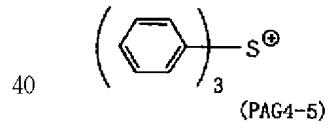
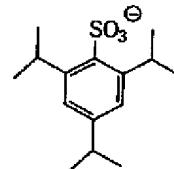
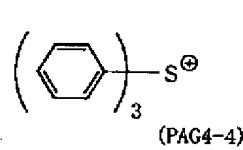
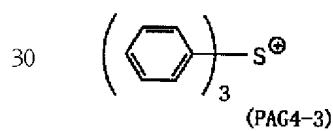
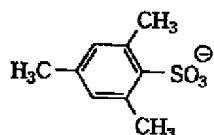
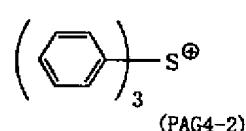
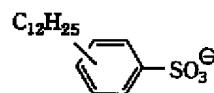
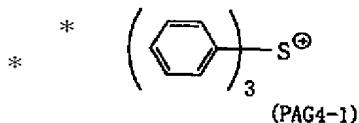
【0049】

* * 【化12】

19

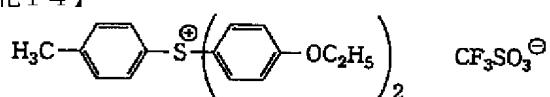


20

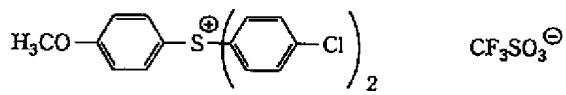
【0050】
【化13】

【0051】

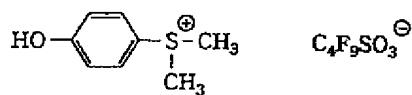
【化14】



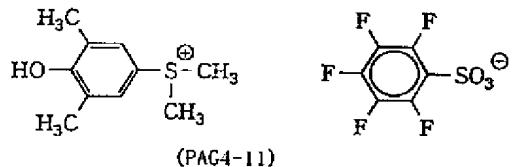
(PAG4-8)



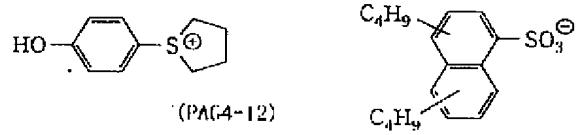
(PAG4-9)



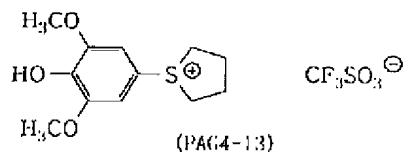
(PAG4-10)



(PAG4-11)



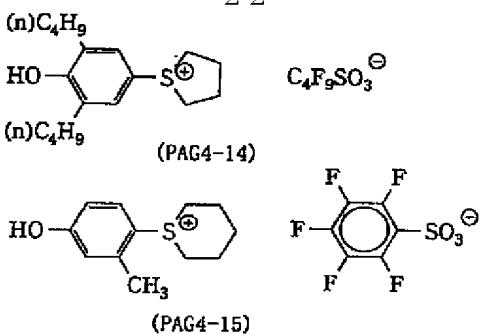
(PAG4-12)



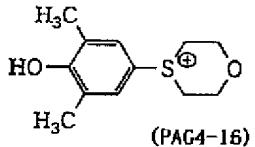
(PAG4-13)

【0052】

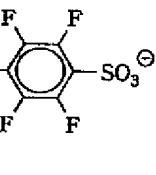
【化15】



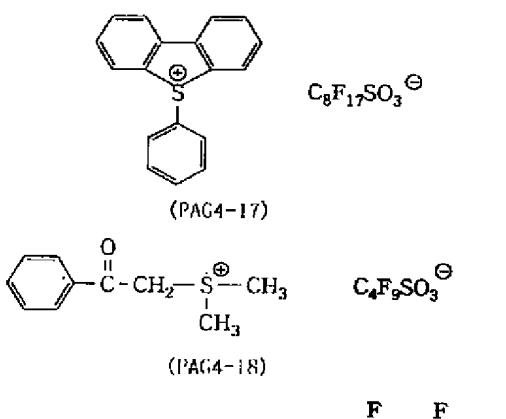
(PAG4-14)



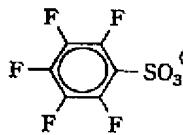
(PAG4-16)



(PAG4-17)



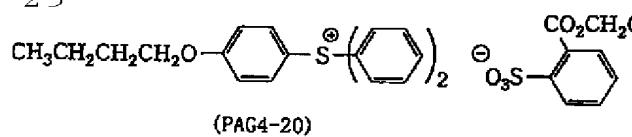
(PAG4-18)



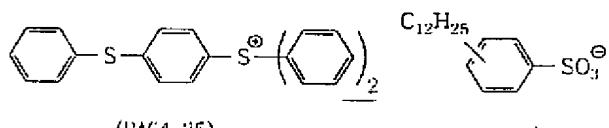
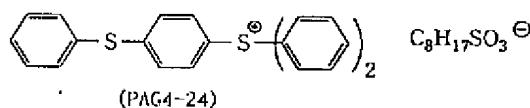
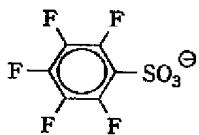
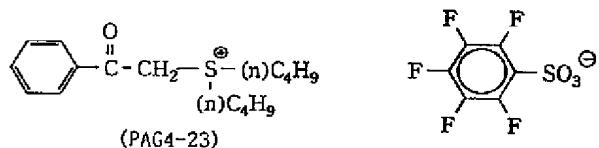
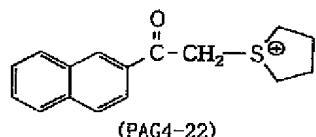
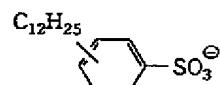
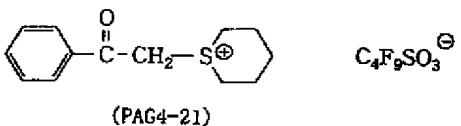
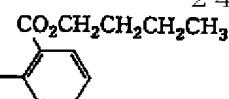
【0053】

【化16】

23

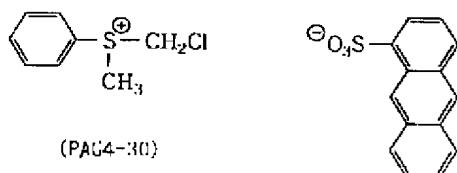
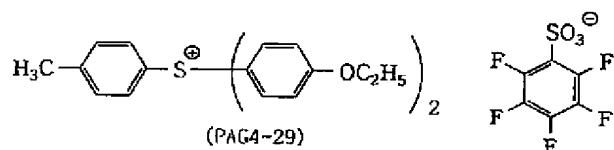
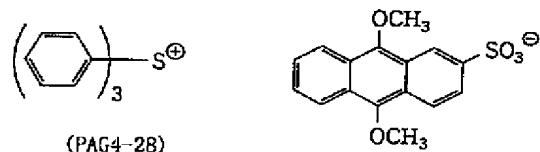
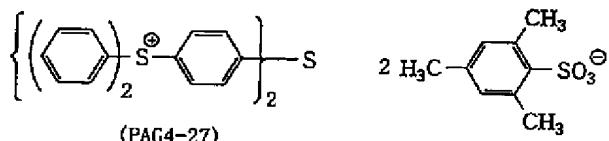
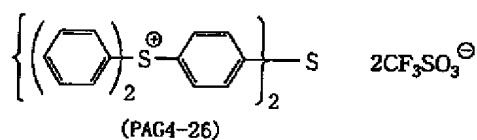


24

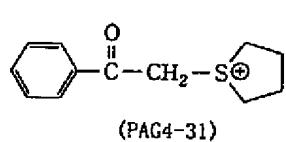


【0054】

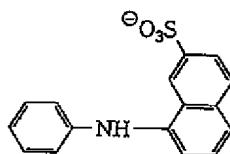
* * 【化17】



【0055】



* * 【化18】

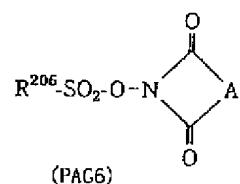


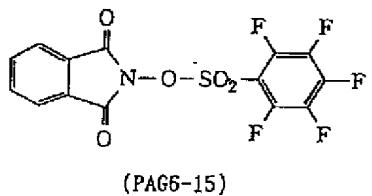
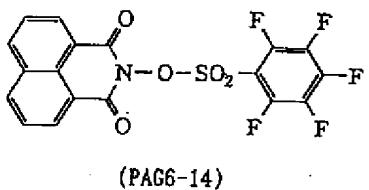
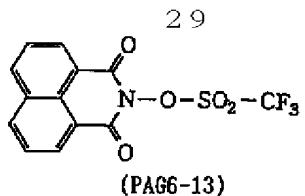
【0056】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczuk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

※【0057】(3) 下記一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0058】

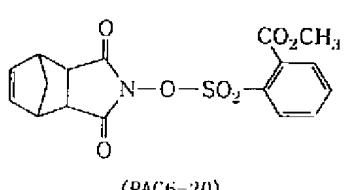
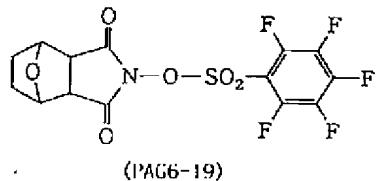
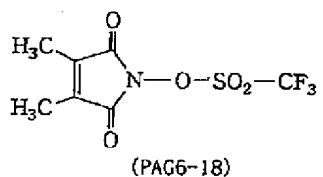
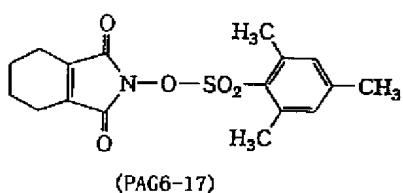
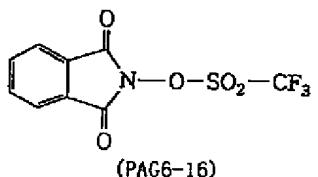
【化19】





【0063】

【化23】



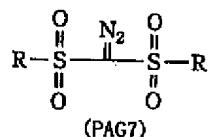
【0064】(4)下記一般式(PAG7)で表される

(16) 30

ジアゾジスルホン誘導体。

【0065】

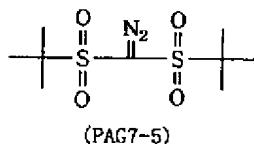
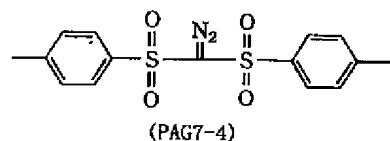
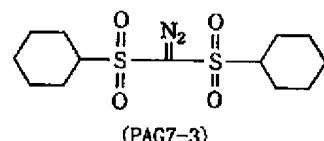
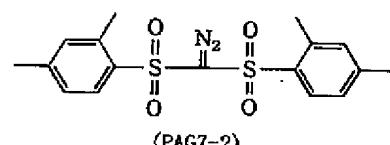
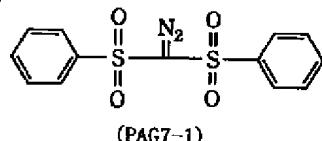
【化24】



【0066】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。具体的としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0067】

【化25】



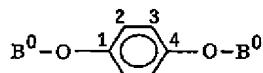
【0068】併用してもよい電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0.1～20重量%であり、好ましくは0.5から10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。またこれらの化合物は単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。

【0069】[3]酸の作用により分解する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物
本発明の組成物は、(B)成分として、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有する。

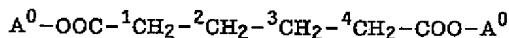
【0070】本発明の組成物に配合される好ましい

31

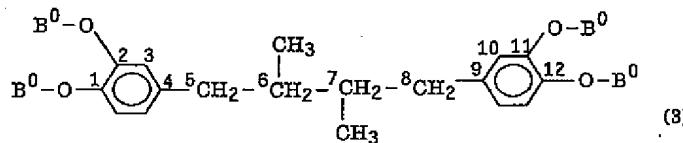
(B) 成分の化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。より好ましい(B)成分の化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の*



(1)



(2)



(3)

酸分解性基: $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$

【0072】また、本発明(B)の化合物である酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは300～3,000、更に好ましくは500～2,500である。

【0073】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0-COO-A^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-COO-O-A^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 R^{01} ～ R^{03} の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 R^{01} ～ R^{03} 、及び R^{04} ～ R^{06} の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてよい2価以上の芳香族基を示す。

*好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。

(B) 成分の化合物である酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物

10 (1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0071】

【化26】

※【0074】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アグマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の

アリールオキシカルボニル基を挙げることができる。
【0075】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0076】(B)成分の化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、-R⁰COO-A⁰もしくはB⁰基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0077】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-1235

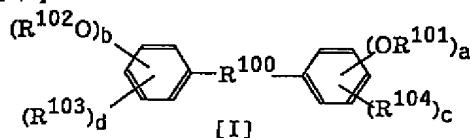
10

7号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

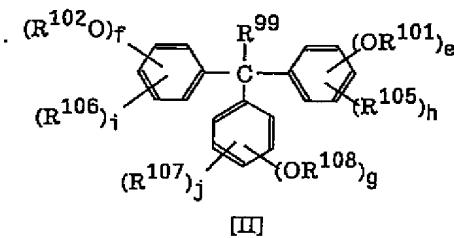
【0078】より具体的には、一般式【I】～【XV】で表される化合物が挙げられる。

【0079】

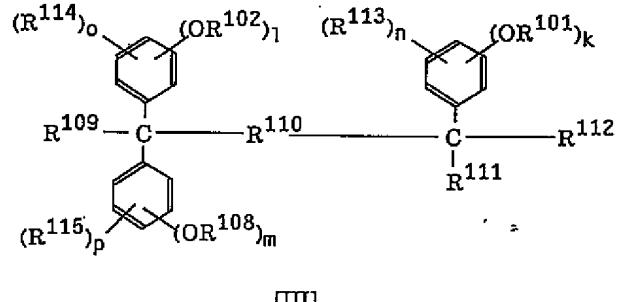
【化27】



20



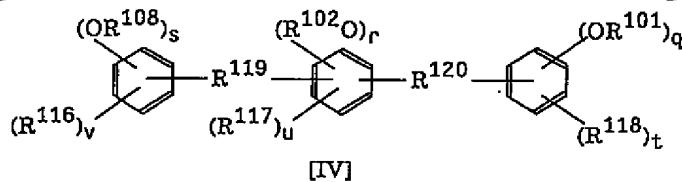
30



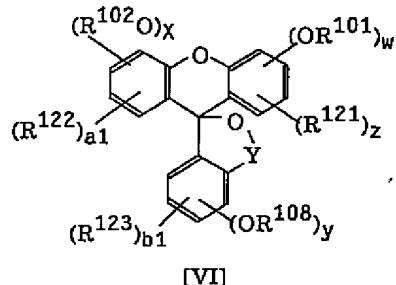
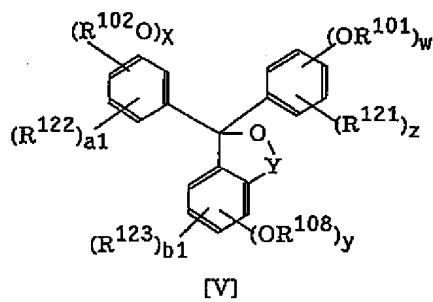
【0080】

【化28】

35

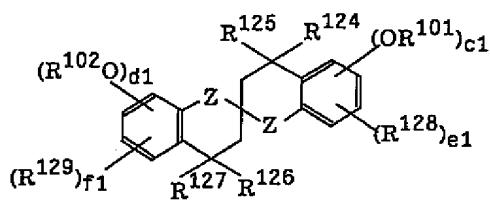


36

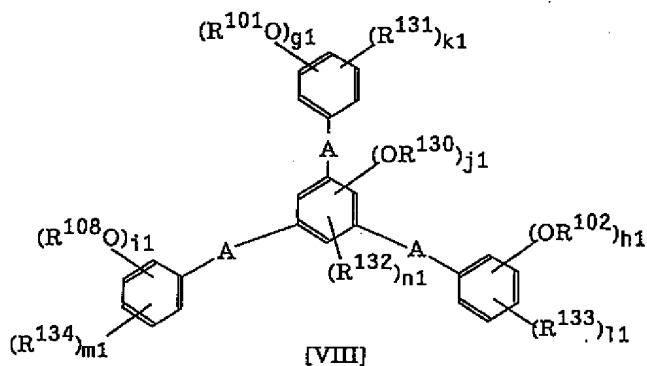


【0081】

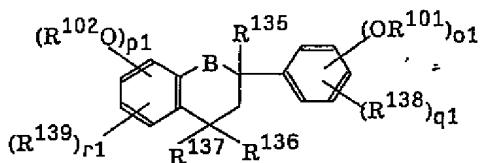
* * 【化29】



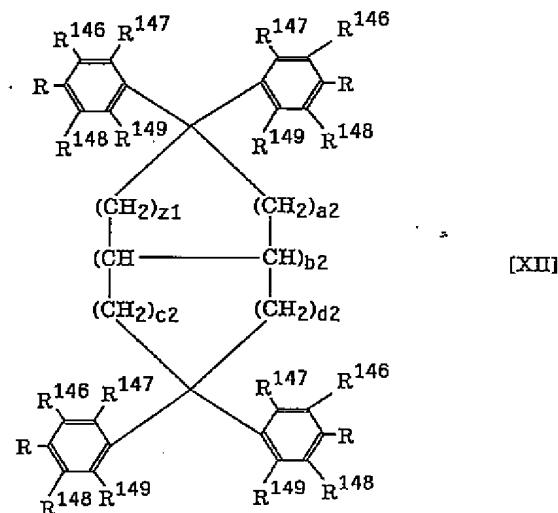
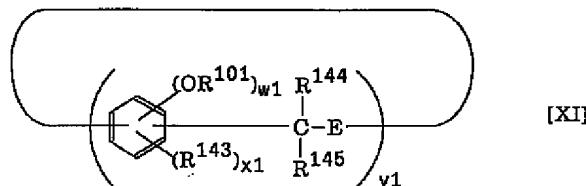
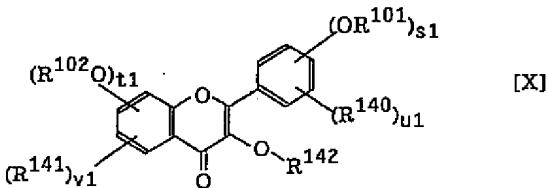
[VII]



[VIII]



[IX]

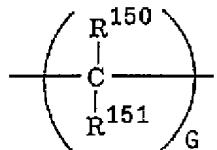


【0083】ここで、
 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{104} ：同一でも異なっていても
 よく、水素原子、 $-R^0-COO-C$ (R^{01}) (R^{02})
 (R^{03}) 又は $-CO-O-C$ (R^{01}) (R^{02})
 (R^{03})、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前
 記と同じである。

【0084】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC$
 $ONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO$
 $-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0085】

【化31】



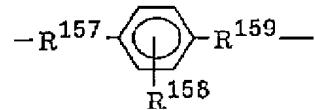
【0086】ここで、 $G=2\sim 6$ 但し、 $G=2$ の時は
 R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、
 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なっていてもよく、水素原
 子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、*50

* $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは
 $-R^{154}-OH$ 、
 R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、
 R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくは
 アラルキル基、 R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R$
 118 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 R
 $138\sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なってもよく、水素
 原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、
 アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラル
 40 キル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ
 基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})$
 (R^{156}) (ここで、 R^{155} 、 R^{156} ：H、アルキル基、も
 しくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0087】

【化32】



【0088】 R^{157} 、 R^{159} ：同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基。

R^{158} ：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブロトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブロトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

【0089】 R^{119} 、 R^{120} ：同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す。

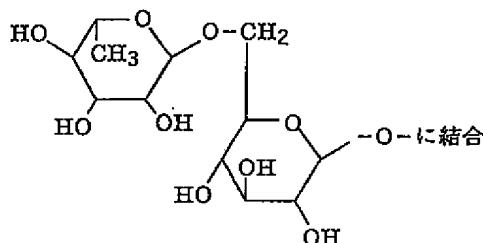
$R^{124} \sim R^{127}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子もしくはアルキル基。

$R^{135} \sim R^{137}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基。

R^{142} ：水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})$ (R^{03}) 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})$ (R^{03})、もしくは

【0090】

【化33】



【0091】 R^{144} 、 R^{145} ：同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基。

Yはアリール基。

$R^{146} \sim R^{149}$ ：同一でも異なっていてもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキロキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい。

10 Y : $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z, B : 単結合、もしくは $-O-$ 、

A : メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E : 単結合、もしくはオキシメチレン基、

a～z, a1～y1 : 複数の時、()内の基は同一又は異なっていてもよい、a～q, s, t, v, g1～i1, k1～m1, o1, q1, s1, u1 : 0もしくは1～5の整数、

r, u, w, x, y, z, a1～f1, p1, r1, t1, v1～x1 : 0もしくは1～4の整数、

20 $j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2$: 0もしくは1～3の整数、 $z1, a2, c2, d2$ のうち少なくとも1つは1以上、

y1 : 3～8の整数、

(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) \geq 2、
(j1+n1) \leq 3、

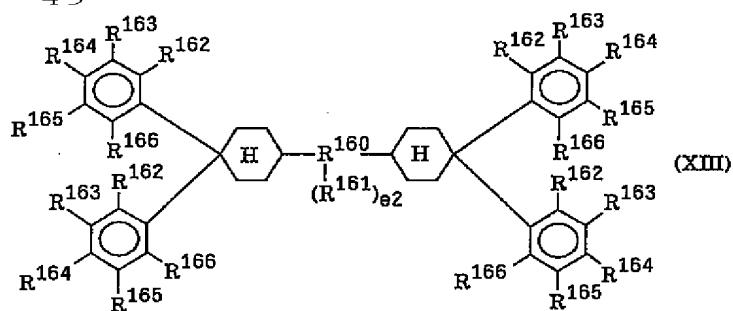
(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1),
(t1+v1), (x1+w1) \leq 4、但し一般式[V]の場合は(w+z), (x+a1) \leq 5、

(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) \leq 5、

を表す。

【0092】

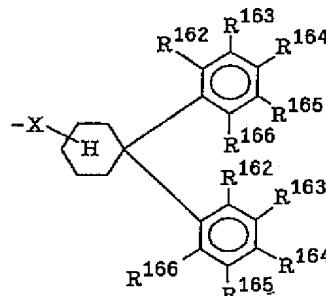
【化34】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-S-$
O

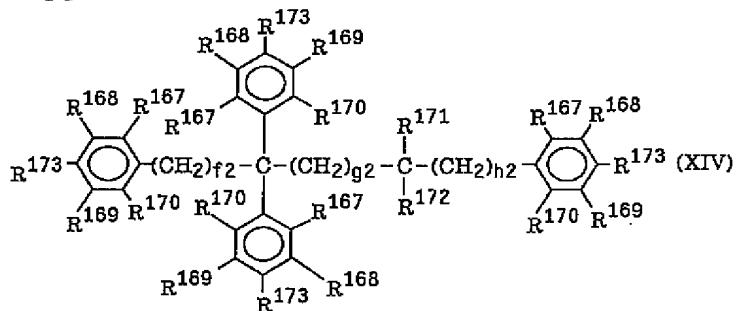
R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、
ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケ
ニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしく
は $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも
2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-$
 $O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしく
は6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良
い。

X : 2価の有機基、

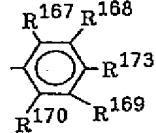
e2 : 0もしくは1、を表わす。



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、
ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、も
しくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記
号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水
酸基である、

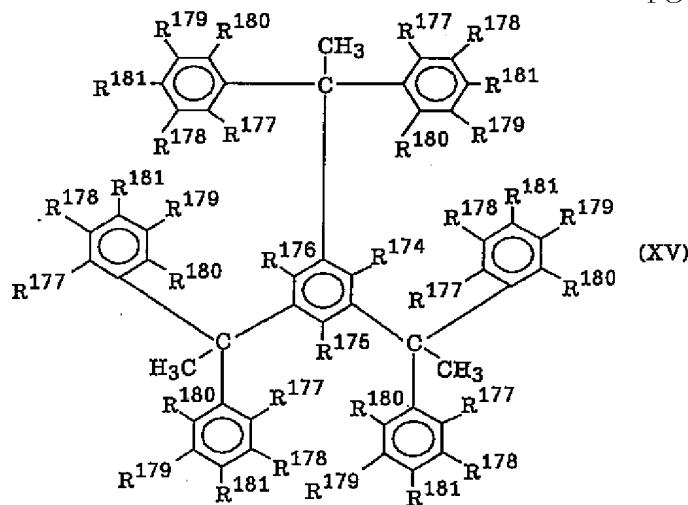
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0094】

* * 【化36】



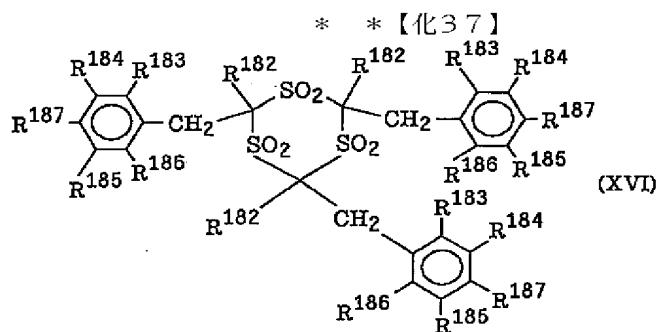
ここで、

R¹⁷⁴~R¹⁸⁰: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシリル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R¹⁸¹: 少なくとも2つは-O-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)基もしくは-O-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0095】



ここで、

R¹⁸²: 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

R¹⁸³~R¹⁸⁶: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

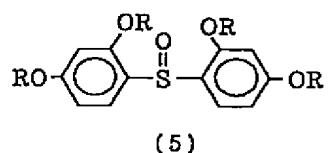
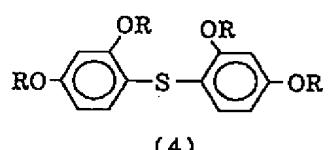
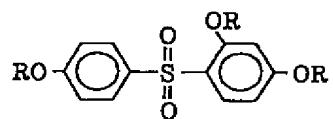
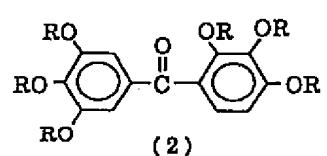
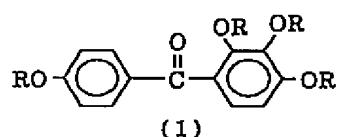
R¹⁸⁷: 少なくとも2つは-O-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)基もしくは-O-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0096】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0097】

【化38】



【0098】

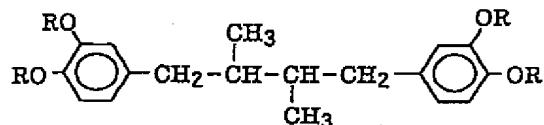
【化39】

10

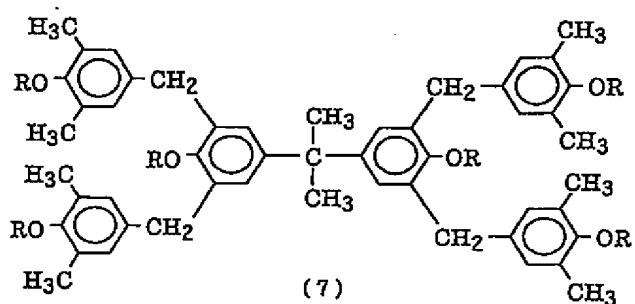
20

30

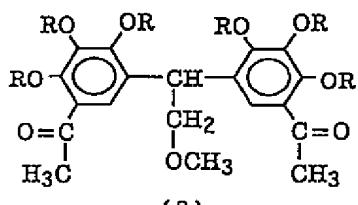
51



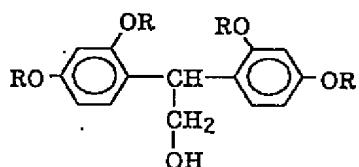
(6)



(7)

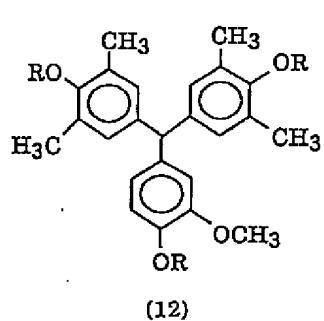
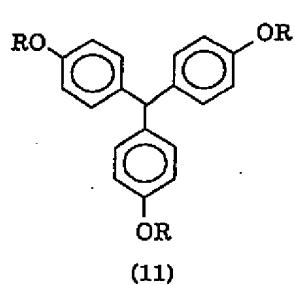
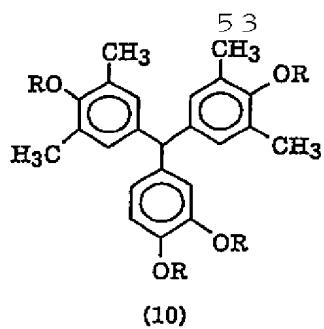


(8)



(9)

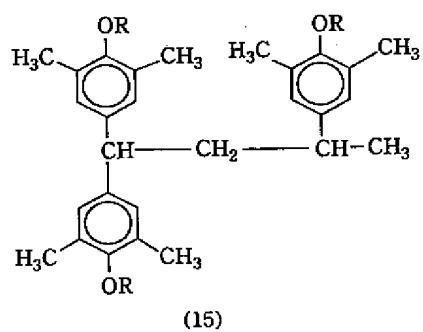
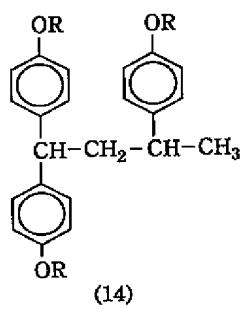
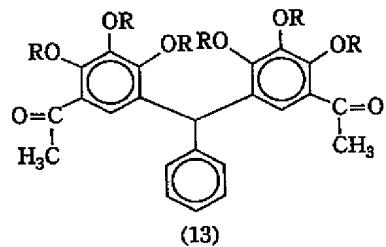
【0099】
【化40】

【0100】
【化41】

10

20

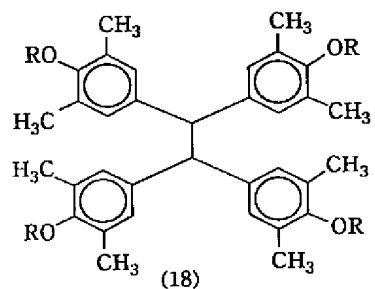
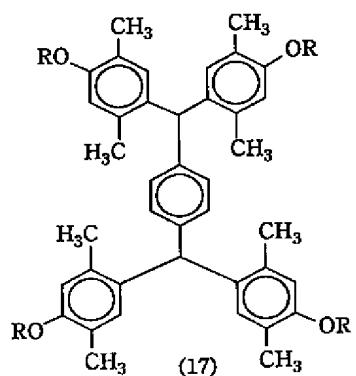
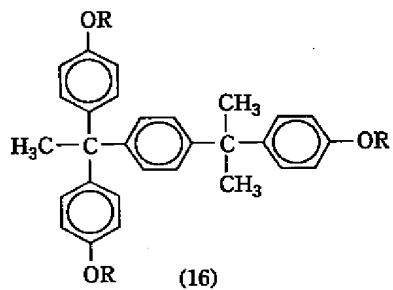
30



【0101】

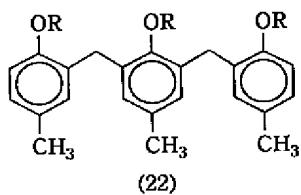
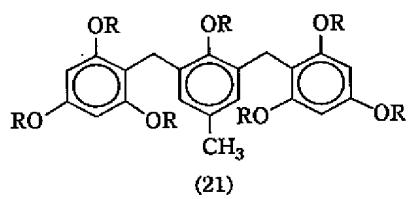
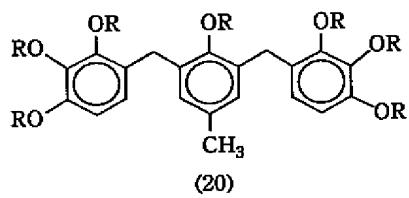
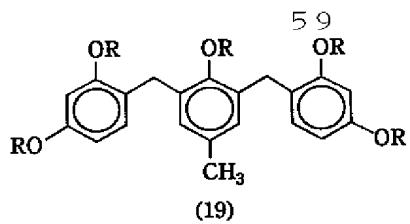
* * 【化42】

57



【0102】

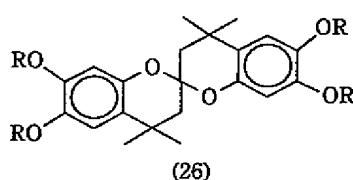
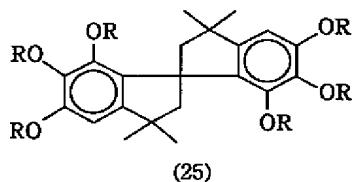
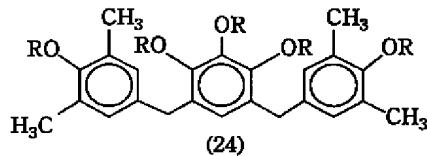
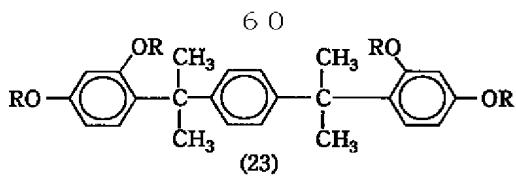
【化43】



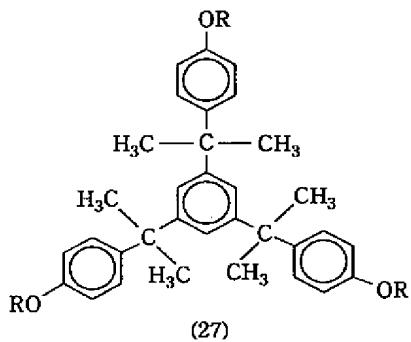
【0103】

【化44】

10



20

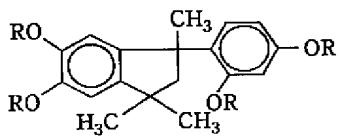
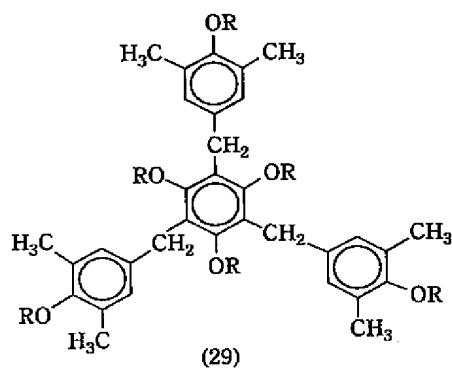
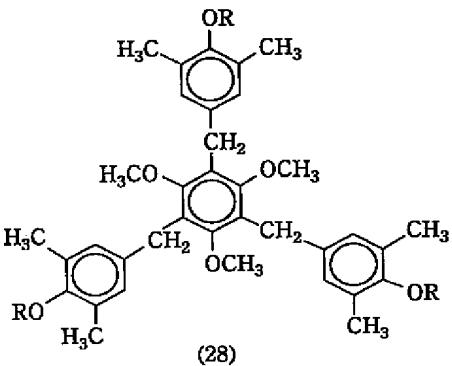


30

【0104】

【化45】

61

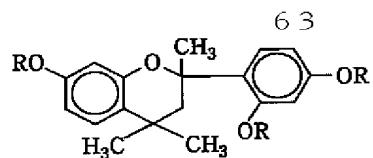


(30)

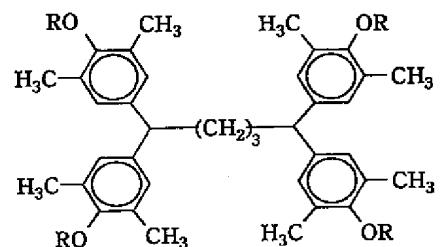
【0105】

【化46】

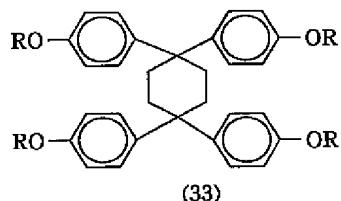
30

【0106】
【化47】

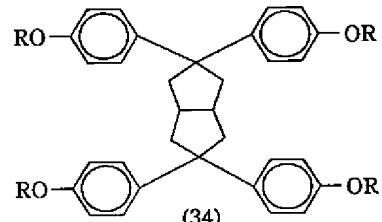
(31)



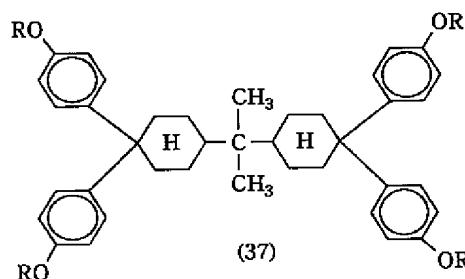
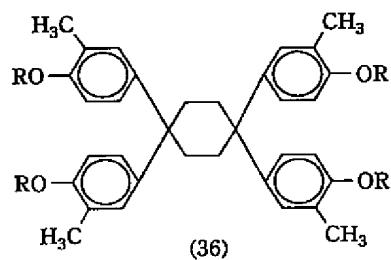
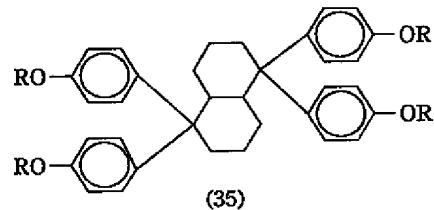
(32)



(33)

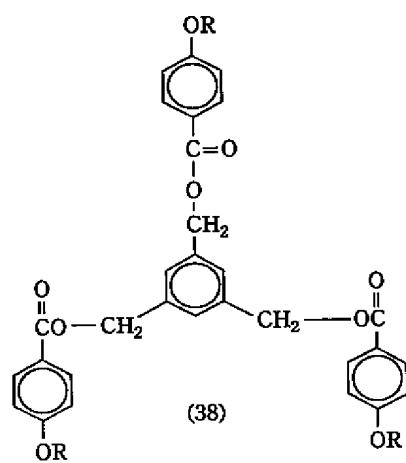


(34)

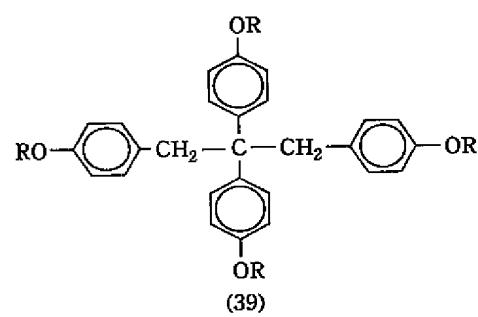


【0107】
【化48】

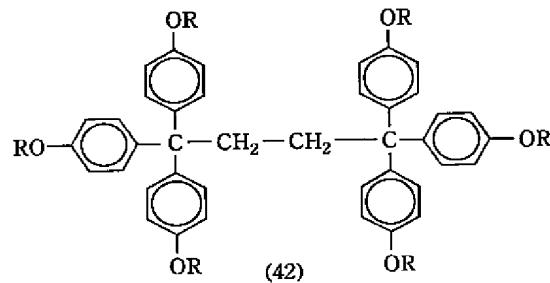
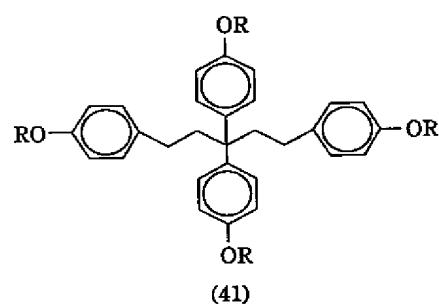
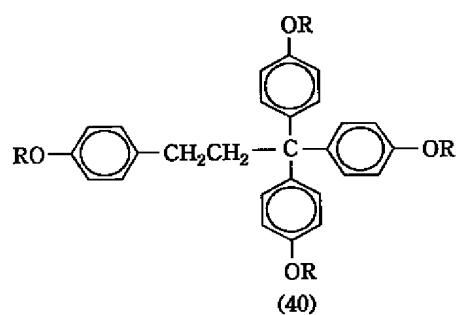
* 30



40



【化49】

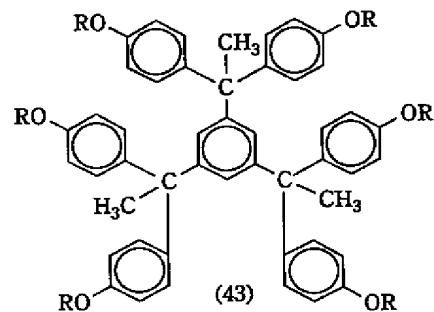


【0109】

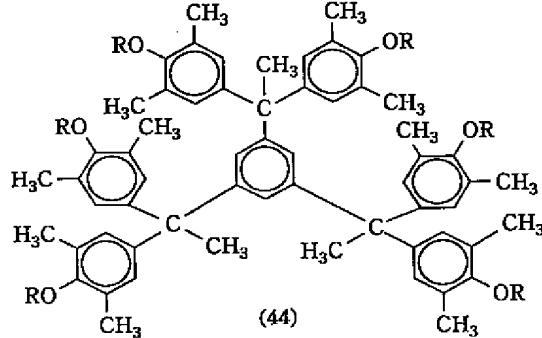
【化50】

30 *

*

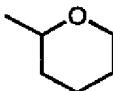
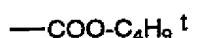


40



50

【0110】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、



【0112】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。中でも、上記一般式[II]～[IV]、[VIII]、[XI]～[XV]で表される化合物が好ましい。(B)成分として低分子溶解阻止化合物の添加量は、組成物の全固形分に対し、一般的に3～65重量%、好ましくは5～50重量%である、特に好ましくは10～30重量%である。

【0113】[4]アルカリ可溶性樹脂((C)成分)本発明に用いられる(C)アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトニーピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0114】該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合することにより得られる。所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-※50

10※4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0115】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、α-フェニルプロピルアルデヒド、β-フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、キ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0116】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1, 000～30, 000の範囲であることが好ましい。1, 000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30, 000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2, 000～20, 000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは5000～100000である。ここで、重量平均分子量はゲルパーキエーシ

ヨンクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。(C)アルカリ可溶性樹脂は、水には不溶であり、アルカリ水溶液には可溶な樹脂(アルカリ可溶性樹脂ともいう)である。(C)アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23°C)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。本発明に於けるこれらの(C)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0117】本発明における(C)アルカリ可溶性樹脂としては、好ましくは、以下のアルカリ可溶性樹脂(C-1)、アルカリ可溶性樹脂(C-2)及びアルカリ可溶性樹脂(C-3)である。

【0118】アルカリ可溶性樹脂(C-1)

(C-1)メタ位に少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含む繰り返し単位を含有し、分子量分布が1.0~1.5の範囲にある、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂。

【0119】アルカリ可溶性樹脂(C-2)

(C-2)重量平均分子量が3,000を超える、300,000以下であり、更に、下記条件(1)および(2)を満たすアルカリ可溶性樹脂

(1)炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること

(2)該芳香環のπ電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に次の関係が成立つこと

【数1】

(式1)

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{one}} \geq 10$$

(ここで、 $N\pi$ は、 π 電子総数を表し、 N_{one} は該置換基としての炭素数1以上12以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。ただしベンゾジオキソール構造は除く。また、 $N\pi = 6$ の場合、該置換基は水酸基を含まない。)

【0120】アルカリ可溶性樹脂(C-3)

(C-3)フェノール性水酸基が部分的に、アルキルエーテル化、アリールエーテル化、アルケニルエーテル化あるいはアラルキルエーテル化されたポリビニルフェノール、及びフェノール性水酸基が部分的に、アルキルエーテル化、アリールエーテル化、アルケニルエーテル化あるいはアラルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールからなる群から選択される少なくとも1種

を含有するアルカリ可溶性樹脂。

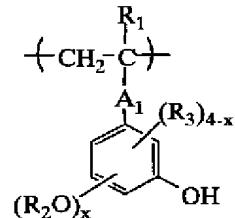
【0121】以下、アルカリ可溶性樹脂(C-1)~アルカリ可溶性樹脂(C-3)について詳細に説明する。

(1)本発明(C-1)アルカリ可溶性樹脂

本発明においてアルカリ可溶性樹脂(C-1)は、樹脂の主要連鎖骨格に連結する部位からメタ位に、少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含む繰り返し単位を含有する樹脂であり、分子量分布が1.0~1.5の範囲にあるアルカリ可溶性樹脂である。化学增幅型ネガレジストにおいては、活性光線、放射線、又は電子線などの照射により発生した酸触媒の作用により、架橋剤とアルカリ可溶性樹脂が反応し架橋構造を形成してアルカリ現像液に不溶する。この際、メタ位に少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含有するアルカリ可溶性樹脂を用いた場合、更に樹脂の分子量分布を小さくし、より均一な分子量を有する樹脂を用いた場合に、特異的に架橋効率が向上し感度が増大することが判明した。このような樹脂としては、好ましくはm-ポリビニルフェノール樹脂、m-ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びm-ポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂、m-フェノール骨格を有する(メタ)アクリレートポリマー等の樹脂を広く使用することができるが、より好ましくは一般式(a)で表される繰り返し構造単位を含有するフェノール系の樹脂を挙げることができる。

【0122】

【化52】



(a)

【0123】式中、R1は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、オキシアルキル基又はハロアルキル基を表す。xは0~3の整数を表す。R2は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、あるいはアシル基を表す。R2が複数存在するとき、複数のR2は同じでも異なっていてもよい。R3は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。R3が複数存在するとき、複数のR3は同じでも異なっていてもよい。また複数のR2のうちの二つ、複数のR3のうちの二つ、又はR2とR3は、結合して環を形成しても良い。

【0124】 A_1 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 、 $-CO-N(R_7)-R_8-$ を表す。 R_5 、 R_6 、 R_8 は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレトイド基を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。 R_7 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0125】また R_1 ～ R_3 、 R_7 のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～8個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を挙げることができる。 R_2 ～ R_3 、 R_7 のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0126】 R_2 ～ R_3 のアルケニル基としては、好ましくは炭素数2～8個のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を挙げることができる。 R_2 ～ R_3 、 R_7 のアリール基としては、好ましくは炭素数6～15個のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。 R_2 ～ R_3 、 R_7 のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12個のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0127】 R_1 のオキシアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のオキシアルキル基であり、例えばヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、もしくはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基等の炭素数1～4個のアシル基が置換したオキシメチル基、オキシエチル基、オキシブロピル基、オキシブチル基等を挙げることができる。 R_1 のハロアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のハロアルキル基であり、例えばクロロメチル基、クロロエチル基、クロロブロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を挙げができる。 R_2 のアシル基としては、好ましくは炭素数1～10個のアシル基であり、例えばホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を挙げができる。

る。

【0128】 A_1 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアルキレン基としては、好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げができる。アルケニレン基としては、好ましくは炭素数2～6個のアルケニレン基であり、例えばエチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げができる。シクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数5～8個のシクロアルキレン基であり、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げができる。アリーレン基としては、好ましくは炭素数6～12個のアリーレン基であり、例えばフェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等を挙げができる。

【0129】更にこれらの基は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アミノ基、アミド基、ウレトイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等を挙げができる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0130】また、複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 が結合して形成してもよい環としては、4～7員環のヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子）を含有しても良い環であり、形成した構造として、具体的にはベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、ベンゾチオフェン環等を好ましく挙げができる。

【0131】本発明(C)の樹脂は、一般式(a)の繰り返し構造単位のみからなる樹脂であっても良いが、更に本発明のネガ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0132】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0133】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリ

酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヒープチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ヒーチーオクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど);

【0134】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ヒープチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど);

【0135】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒープチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N、N-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど;

【0136】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基と

しては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ヒープチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N、N-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど;アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

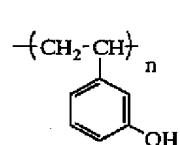
【0137】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチラアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2、4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど);

【0138】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロラセテート、ビニルジクロラセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブロキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど;

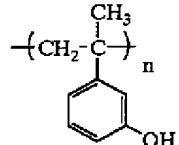
【0139】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソブロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセ

トキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン;

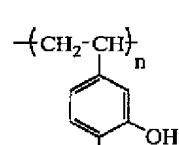
【0140】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど)；イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイン酸あるいはフマール酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレート、ジブチルフマレートなど)、無水*



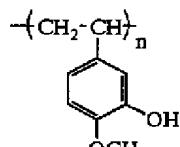
(1)



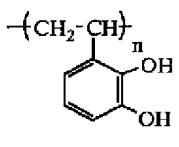
(2)



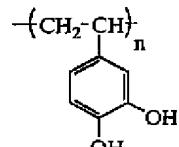
(3)



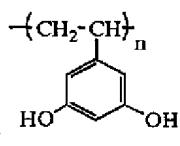
(4)



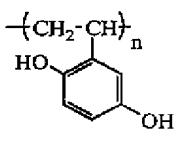
(5)



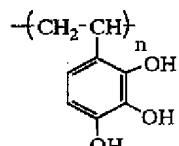
(6)



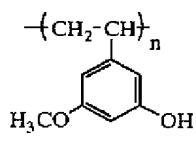
(7)



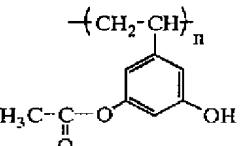
(8)



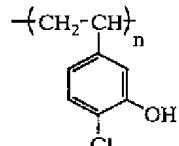
(9)



(10)



(11)



(12)

【0144】

※※【化54】

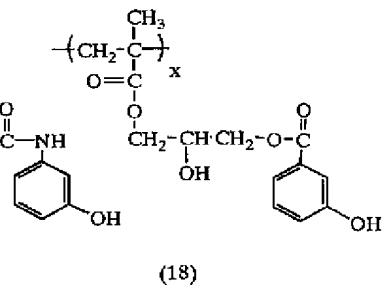
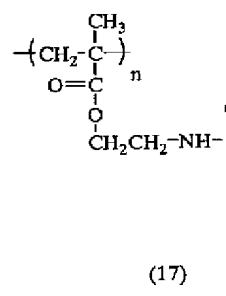
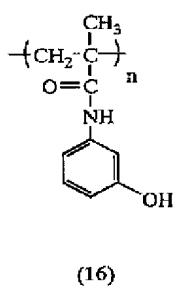
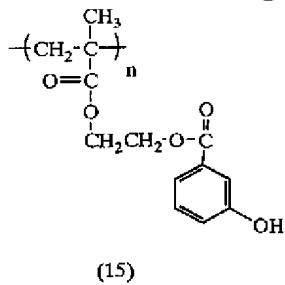
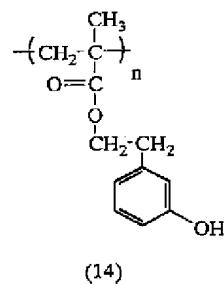
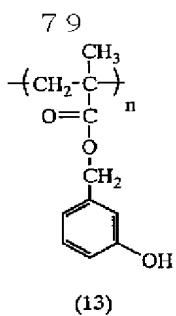
*マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0141】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂(C-1)中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0142】以下に一般式(a)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂(C-1)の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

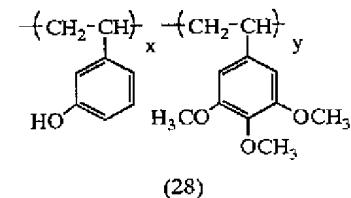
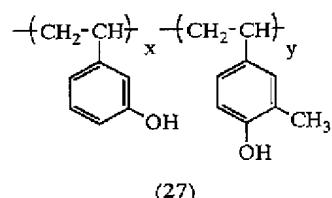
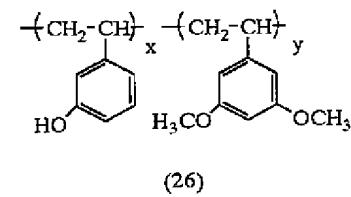
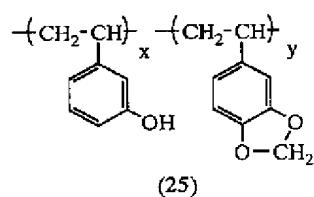
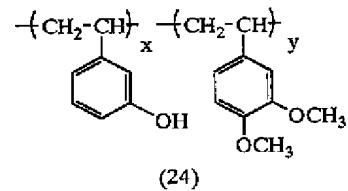
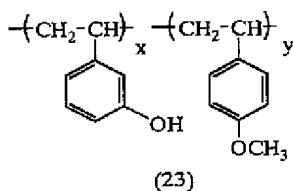
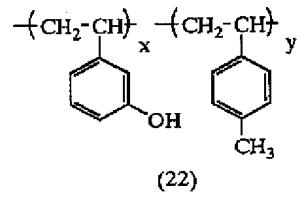
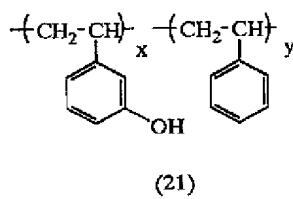
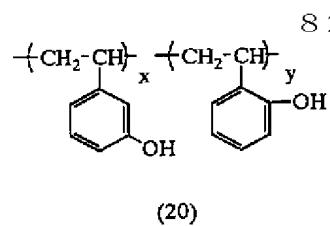
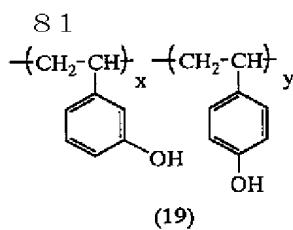
【0143】

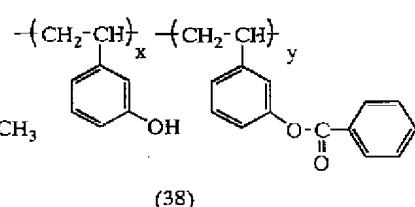
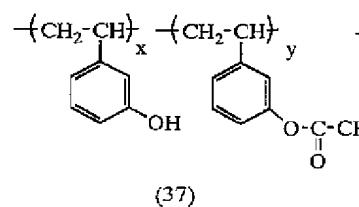
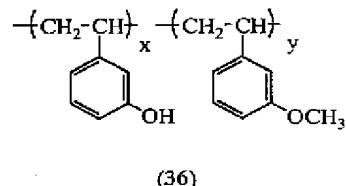
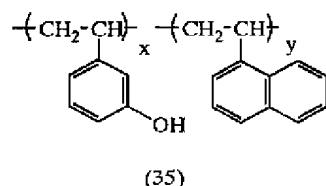
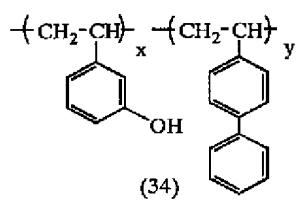
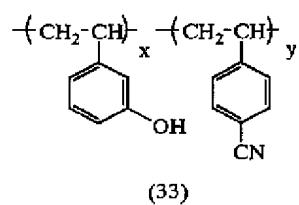
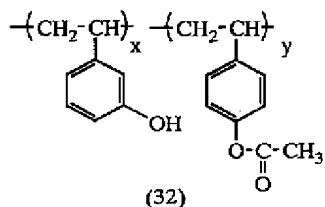
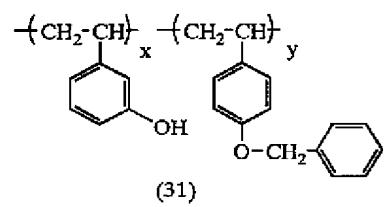
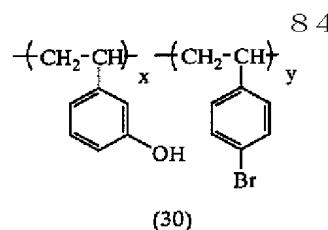
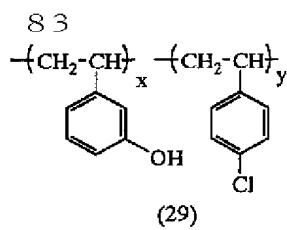
【化53】



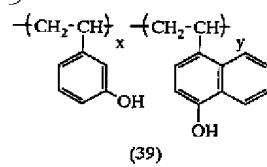
【0145】

* * 【化55】

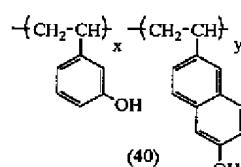




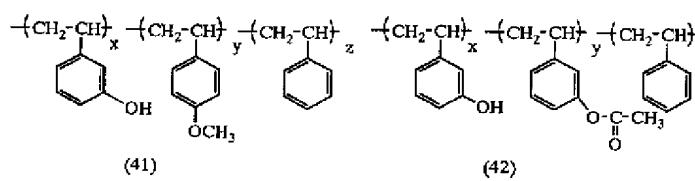
85



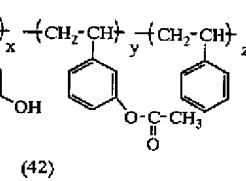
(39)



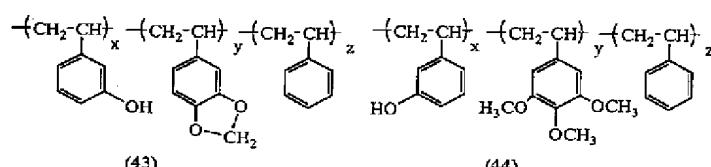
(40)



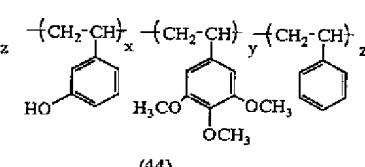
(41)



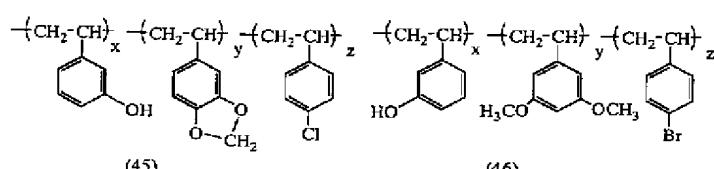
(42)



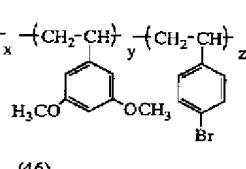
(43)



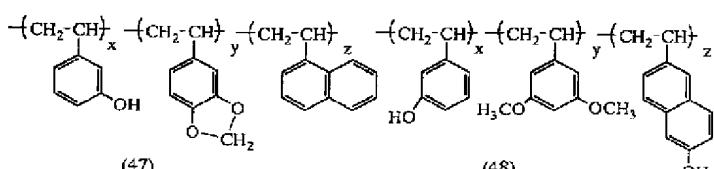
(44)



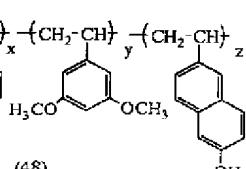
(45)



(46)



(47)

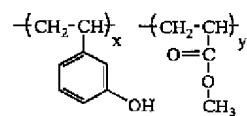


(48)

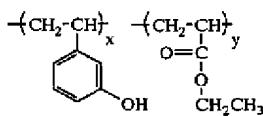
86

【0148】

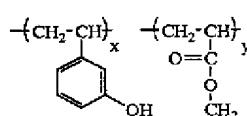
* * 【化58】



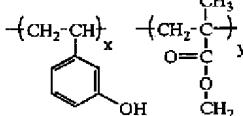
(49)



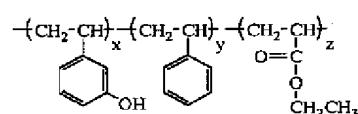
(50)



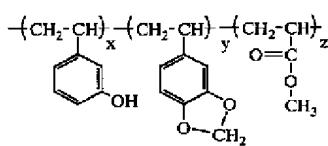
(51)



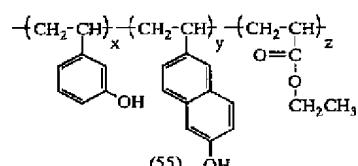
(52)



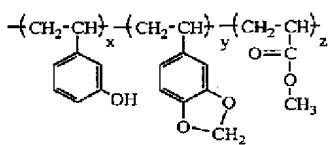
(53)



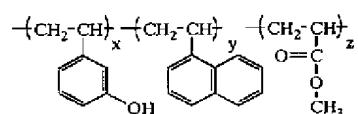
(54)



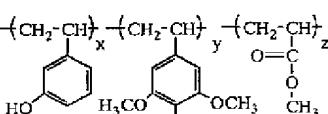
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2^- \\
 | \\
 \text{H} \\
 | \\
 (57)
 \end{array}$$



(56)



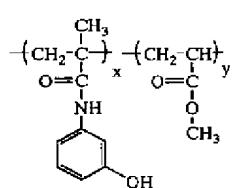
(57)



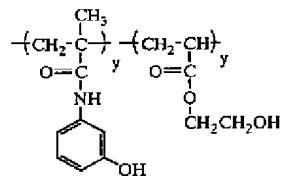
(58)

【0149】

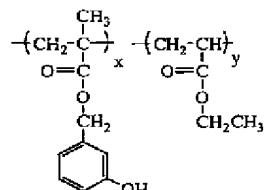
* * 【化59】



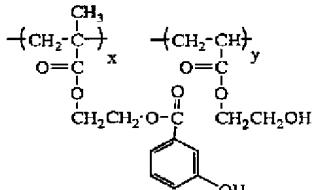
(59)



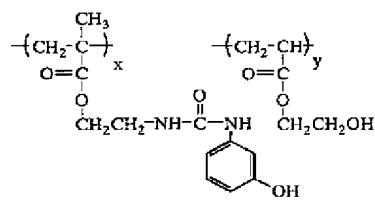
(60)



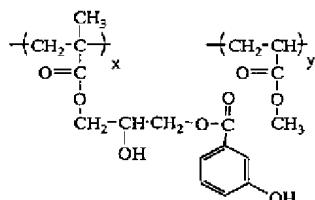
(61)



(62)



(63)

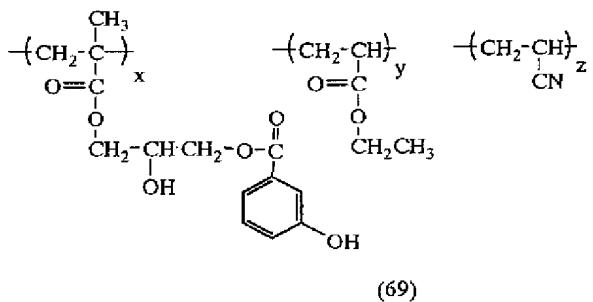
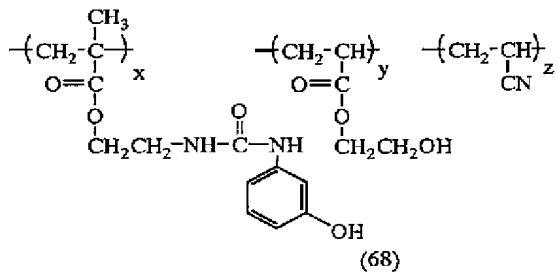
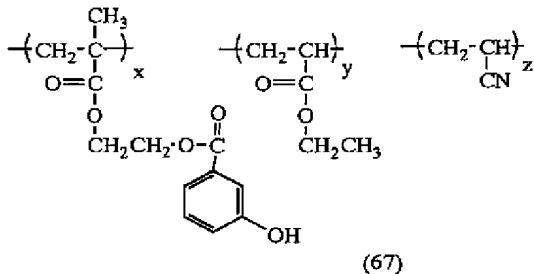
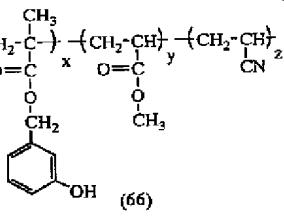
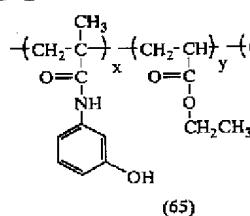


(64)

【0150】

* * 【化60】

91



【0151】上記具体例中のnは正の整数を表す。x、y、zは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、x=30~95、y=5~70、好ましくはx=50~90、y=10~50の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、x=30~90、y=5~65、z=5~65、好ましくはx=50~90、y=5~45、z=5~45の範囲で使用される。

【0152】本発明における(C-1)の樹脂、好ましくは一般式(a)で表される繰り返し単位を有する樹脂(C-1)の好ましい分子量は重量平均(ポリスチレン標準)で、1,000~50,000、好ましくは2,000~30,000、更に好ましくは2,500~15,000の範囲で使用される。分子量分布(Mw/Mn)は1.0~1.5の範囲であり、より好ましくは1.0~1.2の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいほど、架橋効率が向上し感度が増大する。更に*

40 *解像度、パターンのエッジラフネス性に優れた効果を示す。ここで、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン換算値)にて得られる。一般式(a)で表される繰り返し構造単位の樹脂(C-1)中の含有量は、全繰り返し単位に対して5~100モル%、好ましくは50~100モル%、更に好ましくは70~100モル%である。

【0153】本発明に用いられる樹脂(C-1)は、例えば特開平4-195138号、特開平4-350657号、特開平4-350658号、特開平6-41222号、特開平6-65333号の各明細書、Polym. J., 18卷, 1037頁(1986年)、Polym. J., 22卷, 386頁(1990年)、Makromol. Chem. Suppl., 15卷, 167頁(1989年)等に記載された方法により合成するこ

とができる。即ち、所謂リビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。またラジカル重合で合成された樹脂を溶解性の良溶剤、貧溶剤を組み合わせて、分子量分別するか、ゲルクロマトグラフィーにより分画することによっても得ることができ。これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0154】〔II〕 アルカリ可溶性樹脂(C-2)
本発明におけるアルカリ可溶性樹脂(C-2)は、下記条件(1)および(2)を満たす樹脂である。

(1) 炭素数6以上20以下の芳香環及び該芳香環に直接あるいは連結基を介して結合したエチレン性不飽和基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を少なくとも一種有すること。

(2) 該芳香環の π 電子と芳香環上の置換基の非共有電子対の電子数の間に式(I)の関係が成り立つこと。

【0155】

【数2】

(式1)

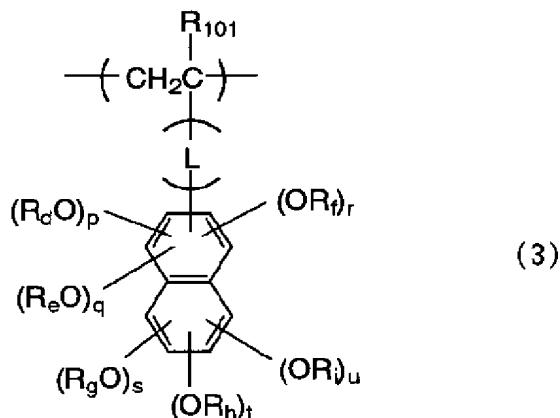
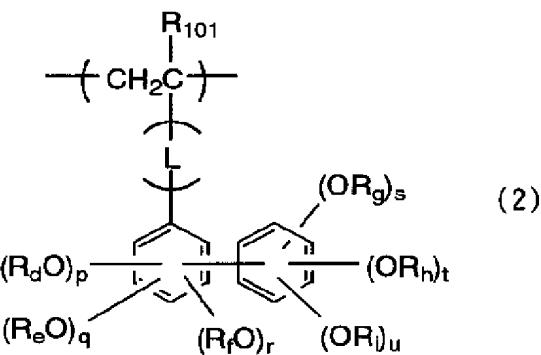
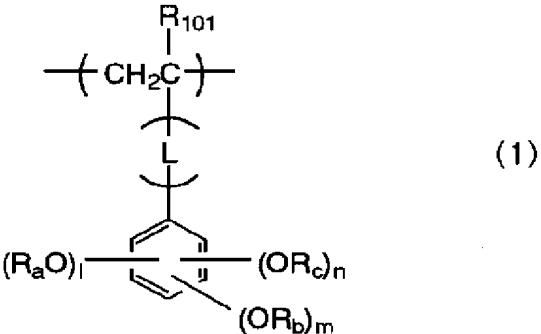
$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{ione}} \geq 10$$

【0156】ここで、 $N\pi$ は、 π 電子総数を表し、 N_{ione} は該置換基としての炭素数1以上12以下の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、または水酸基の非共有電子対の総電子数を表す。2つ以上のアルコキシ基または水酸基は隣り合う二つが互いに結合して5員環以上の環構造を形成してもよい。但し、ベンゾジオキソール構造を除く。また、 $N\pi = 6$ の場合、該置換基は水酸基を含まない。

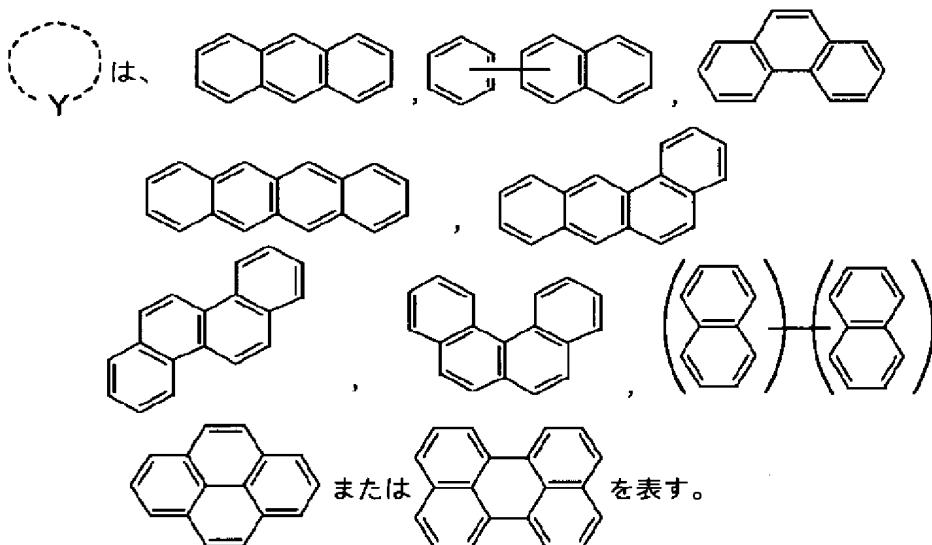
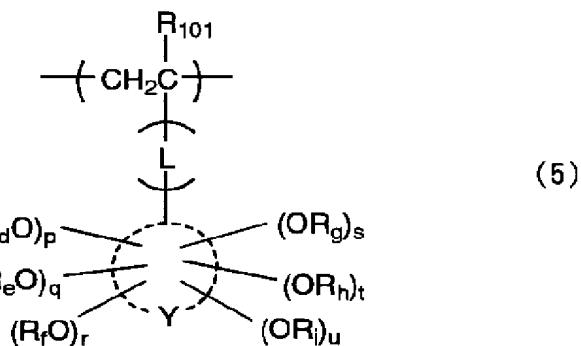
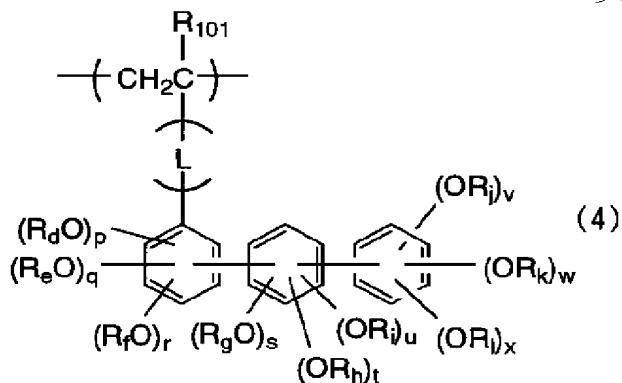
【0157】特に、式(I)中の $N\pi + (1/2) N_{\text{ione}}$ は、10~40の範囲であることが二次電子を発生しやすい構造であるため好ましい。好ましい芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビフェニル等を挙げることができ、好ましい芳香環上の置換基としては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピル基等を挙げることができる。また、 π 電子総数 $N\pi$ が10以上となる芳香環(例えばナフタレン環、アントラセン環またはフェナントレン環、ビフェニルのような芳香環)であれば、この芳香環上の置換基は非共有電子対を有さない基($N_{\text{ione}} = 0$ となる基)であっても良く、例えば、水素、飽和アルキル基などを挙げができる。

【0158】より具体的には、本発明のアルカリ可溶性樹脂(C-2)は、以下の一般式(1)~(5)で表される繰り返し単位を構成成分として有することが好ましい。

【化61】



【化62】



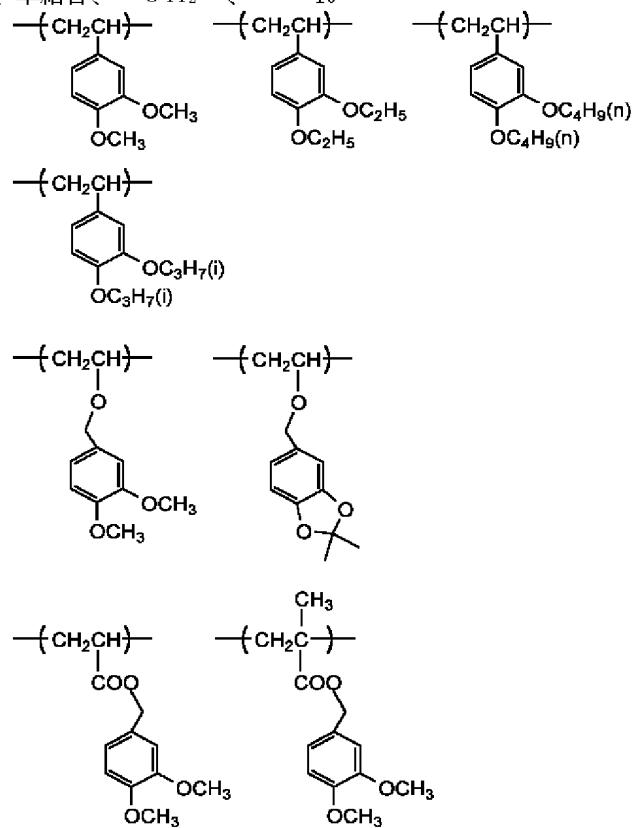
一般式(1)～(5)において、R₁₀₁は、水素原子あるいはメチル基を表す。Lは二価の連結基を表す。R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g、R_h、R_i、R_j、R_k、R_lはそれぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成しても良い。1, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, xは0～3までの整数を表し、1+m+n=2, 3, p+q+r=0, 1, 2, 3, s+t+u=0, 1, 2, 3, v+w+x=0, 1, 2, 3を満たす。但し、一般式(1)において、R_a、R_b、R_cは水素原子とはならない。また、一般式(1)はベンゾジオキソール構造を除く。

*【0159】R_a、R_b、R_cの例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テープチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。また、互いに連結して、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環を形成するものも例として挙げられる。

*【0160】R_d、R_e、R_f、R_g、R_h、R_i、R_j、R_k、R_lの例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イ

ソブロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。Rd~Rf、Rg~Ri又はRj~Rlは、ジオキソール環、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環を形成するものも例として挙げられる。

【0161】Lの例としては、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ ¹⁰



【0165】

【化64】

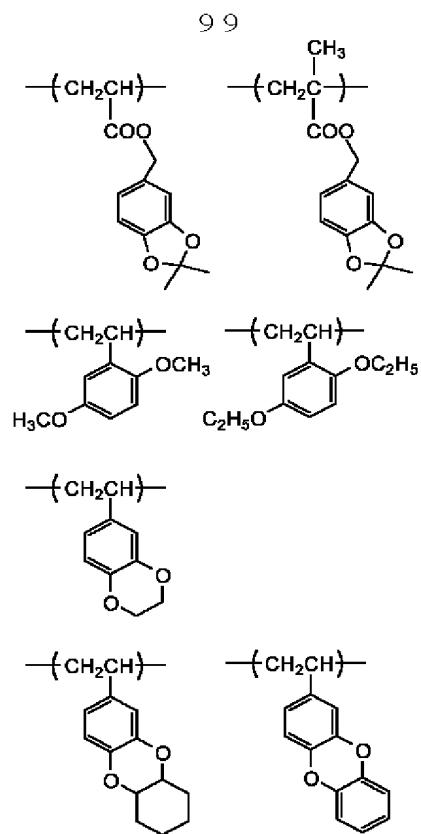
* $\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ などが挙げられる。

【0162】Yの表す各芳香環は、主鎖に結合する結合手、あるいは置換基に結合する結合手の位置は芳香環上のいずれでも良い。

【0163】これらの構造の好ましい具体例を以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

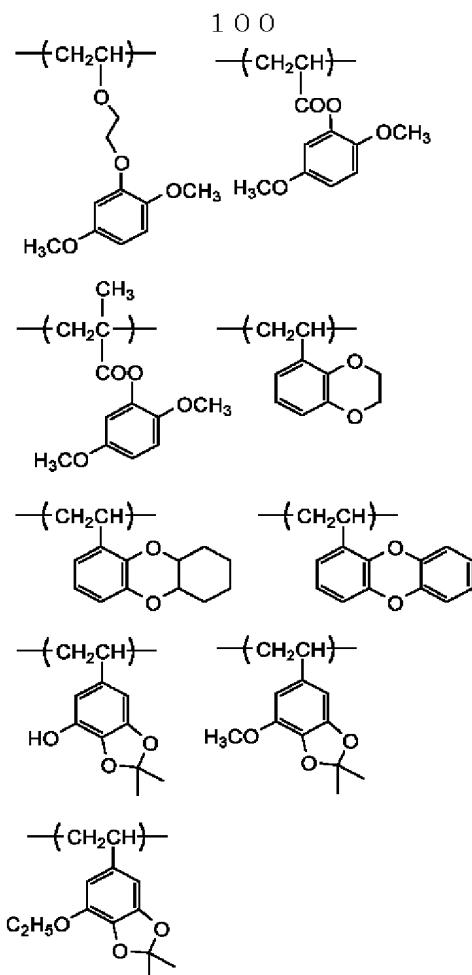
【0164】

【化63】



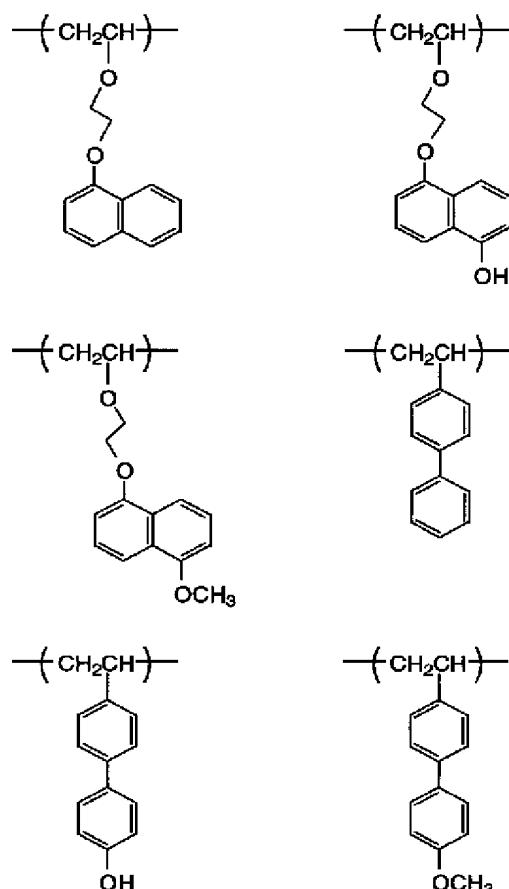
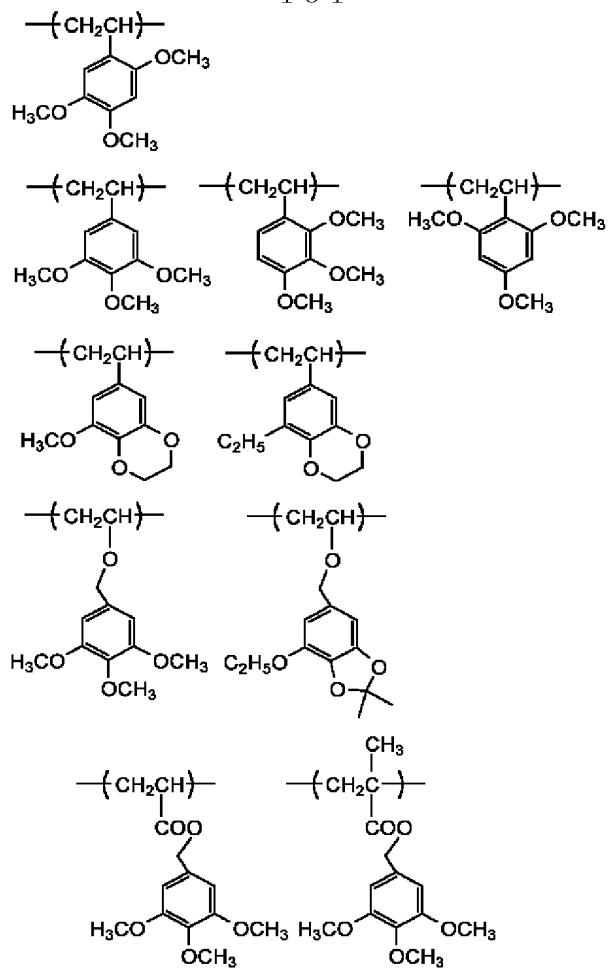
【0166】

【化65】



【0167】

【化66】

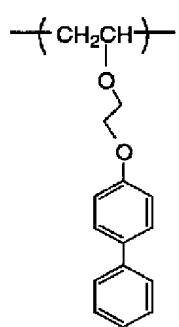


【0169】

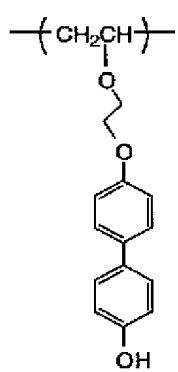
【化68】

【0168】

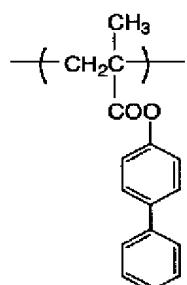
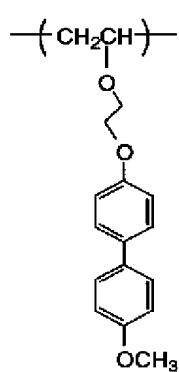
【化67】



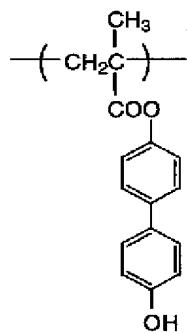
103



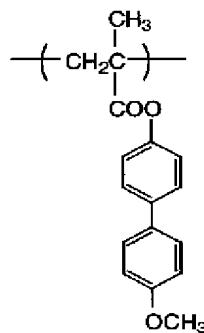
10

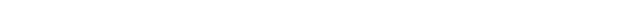
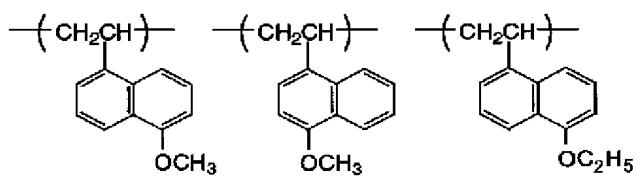
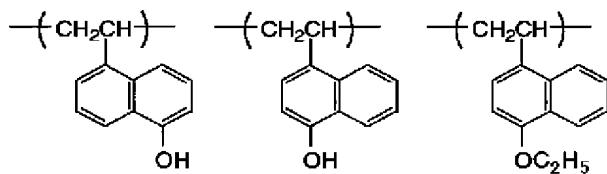
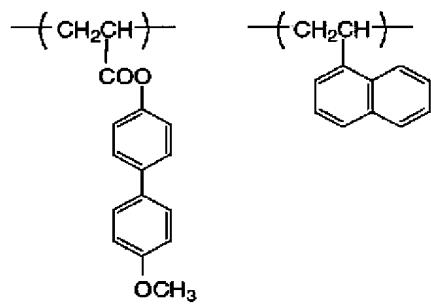
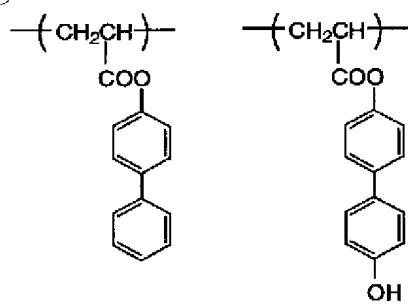


20



30

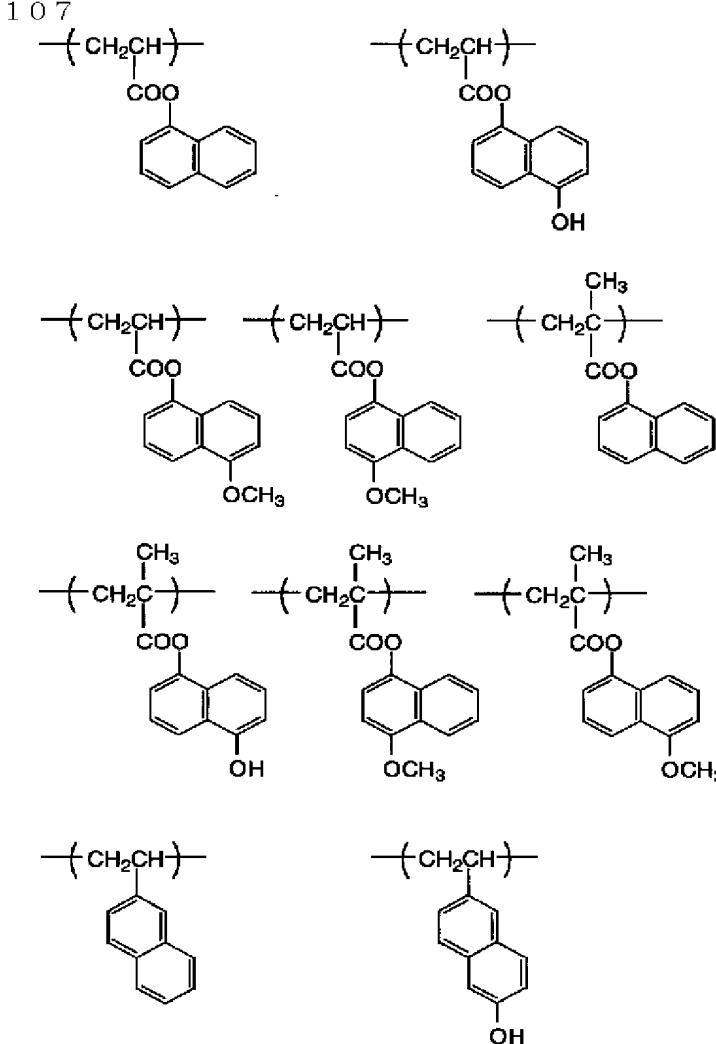




【0171】

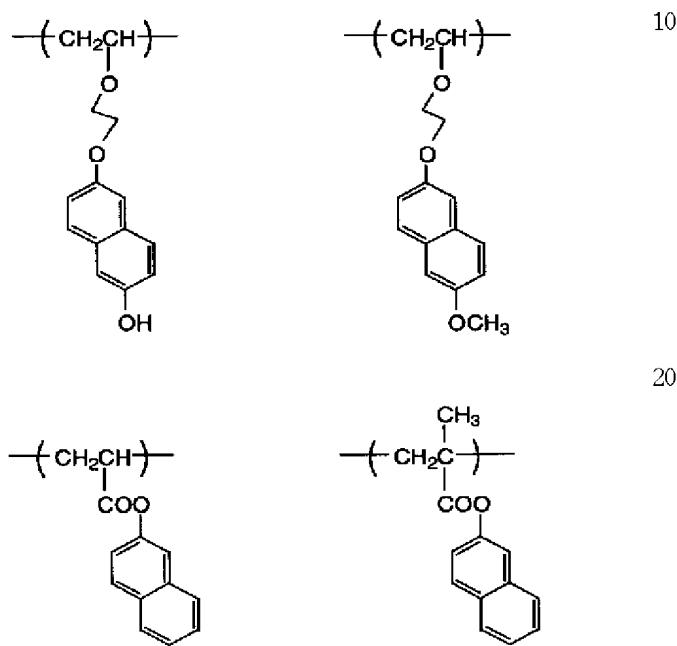
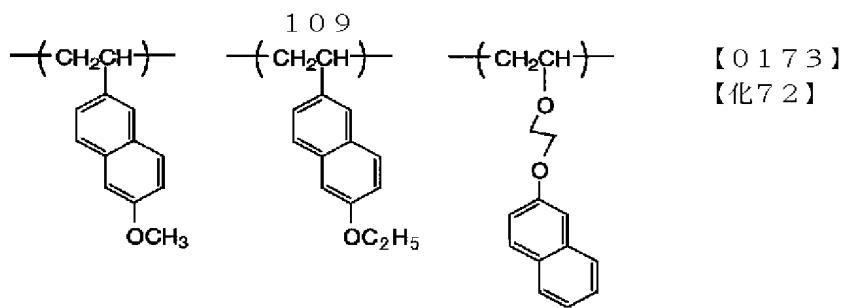
* * 【化70】

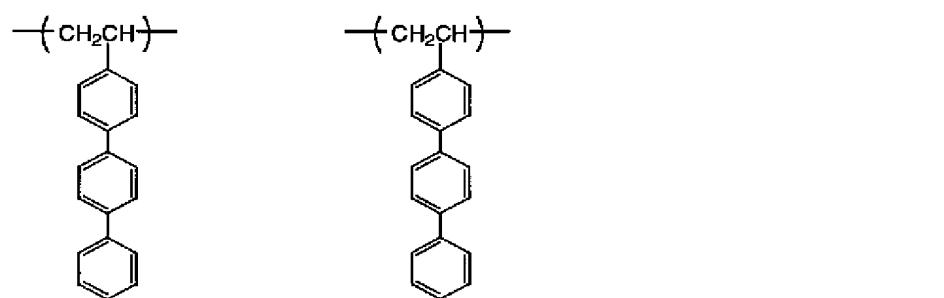
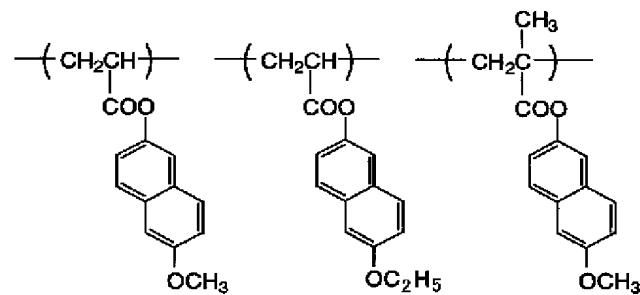
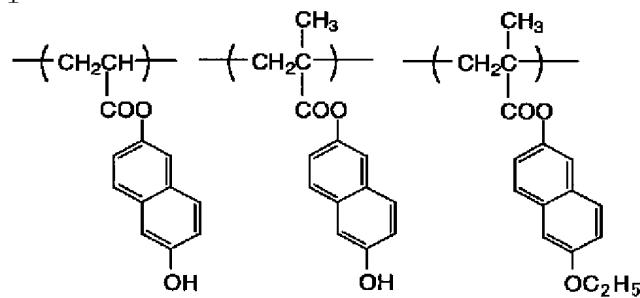
107



【0172】

【化71】

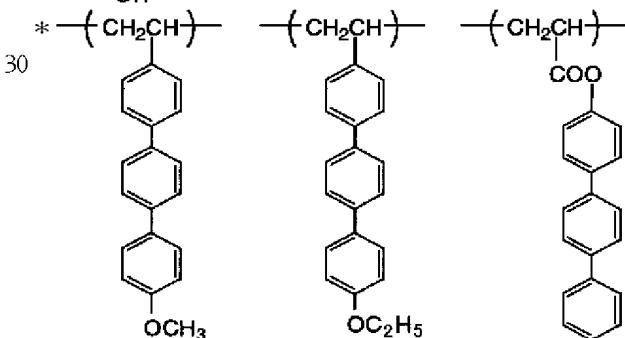




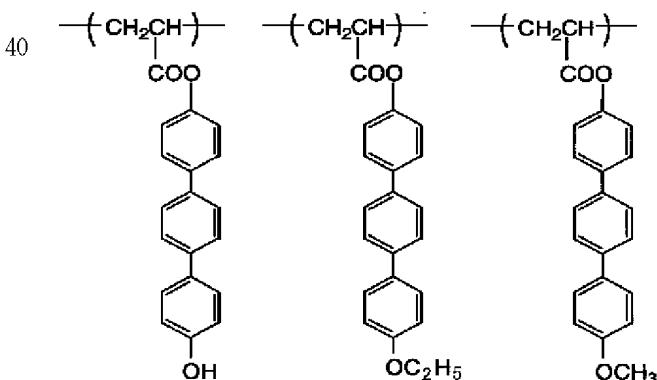
【0174】

【化73】

*30



40



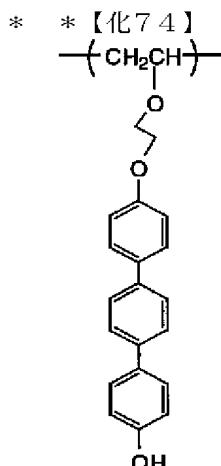
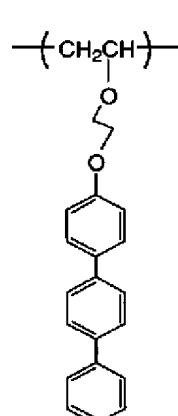
(58)

特開2002-229193

1 1 4

1 1 3

〔0175〕



$$\begin{array}{c}
 \text{--}(\text{CH}_2\text{CH})\text{--} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{OCH}_3
 \end{array}$$

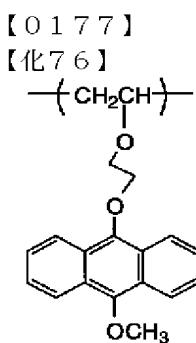
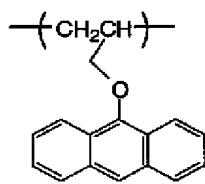
$$\begin{array}{c}
 \text{--}(\text{CH}_2\text{CH})\text{--} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{OC}_2\text{H}_5
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 - \text{CH}_2 \text{C} - \\
 | \\
 \text{COO} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5 \text{--} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5 \text{--} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$

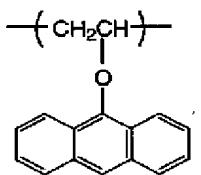
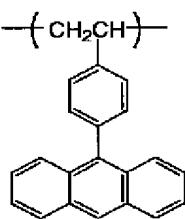
【0176】

【化75】

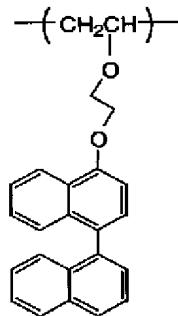
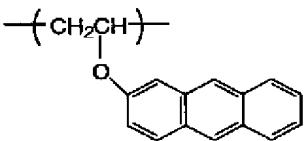
30



10

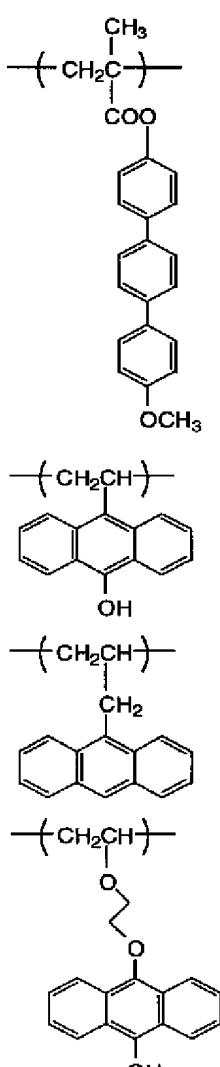
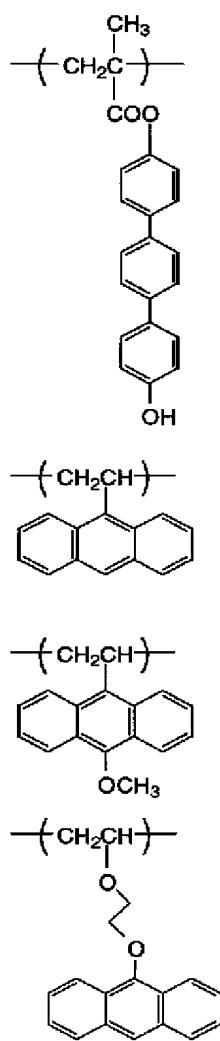


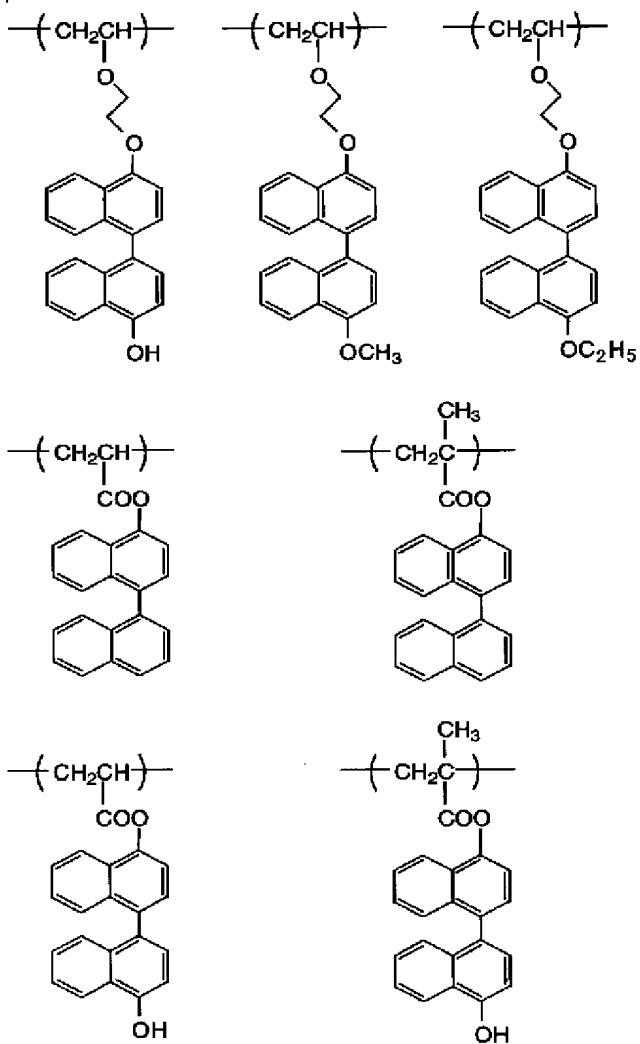
20



30

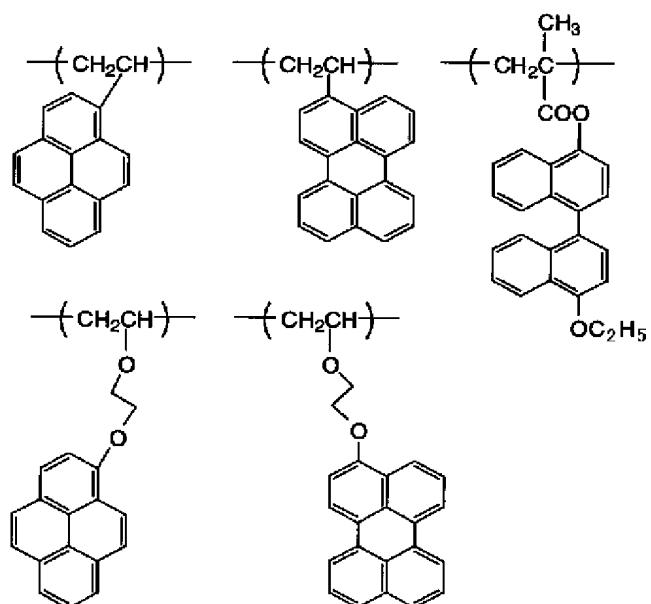
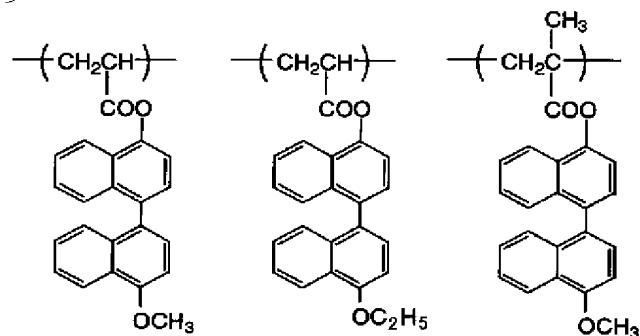
【0178】
【化77】





【0179】

* * 【化78】



【0180】本発明における、アルカリ可溶性樹脂(C-2)は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の方法によって合成できる。対応するモノマーを組み合わせてラジカル重合を行うのが最も簡単であるが、モノマーによってはカチオン重合、アニオン重合を利用した場合に、より好適に合成できる。また、重合開始種によってモノマーが重合以外の反応を起こす場合には、適当な保護基を導入したモノマーを重合し、重合後に脱保護することによって望む重合体を得ることができる。また、アルコキシを有する重合体については、対応する水酸基を有する重合体の水酸基をエーテル化反応を行うことによっても望む重合体を得ることができる。重合法については、実験化学講座28高分子合成、新実験化学講座19高分子化学【I】等に記載されている。

【0181】また、本発明のアルカリ可溶性樹脂(C-2)は、分子量が3,000を超える、1,000,000以下である。好ましくは、重量平均分子量が3,000を超える、500,000以下である。より好ましくは、重量平均分子量が3,000を超える、100,000以下である。

【0182】上記の合成方法により合成できるアルカリ*

30*可溶性樹脂(C-2)の分子量分布(Mw/Mn)は、1.0～1.5であることが好ましく、これにより、特にレジストを高感度化することができる。なお、このような分子量分布のアルカリ可溶性樹脂は、上記合成方法において、リビングアニオン重合を利用することによって合成することができる。本発明における、アルカリ可溶性樹脂(C-2)の具体例を以下に示す。

【0183】

【化79】

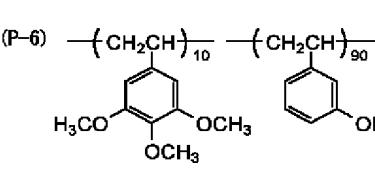
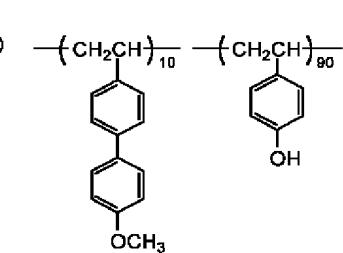
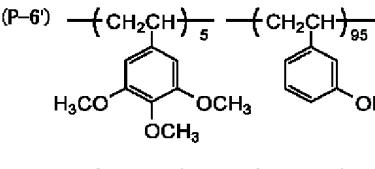
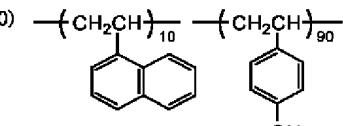
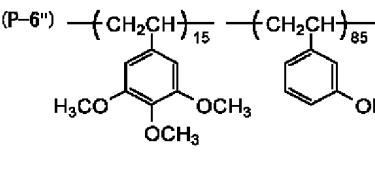
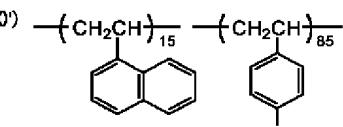
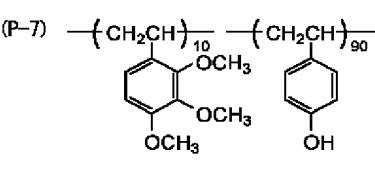
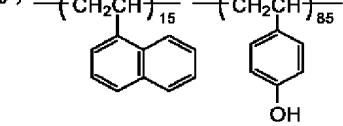
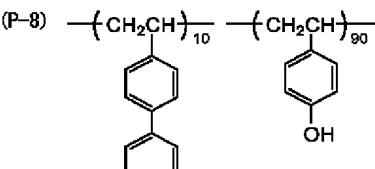
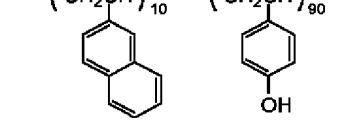
		(62)		特開2002-229193			
121				122			
(P-1)	(P-1)	Mw	Mw/Mn	(P-3)	(P-3)	Mw	Mw/Mn
		12,000	1.88			10,200	1.69
(P-1')	(P-1')	11,900	1.89	(P-3')		11,000	1.69
(P-1'')	(P-1'')	12,500	1.92	(P-3'')		10,100	2.15
(P-1''')	(P-1''')	5,000	1.12	(P-4)		7,500	2.33
(P-2)	(P-2)	11,500	1.79	(P-5)		6,800	2.29
		20		(P-5')		5,200	1.63

【0184】

【化80】

【0185】

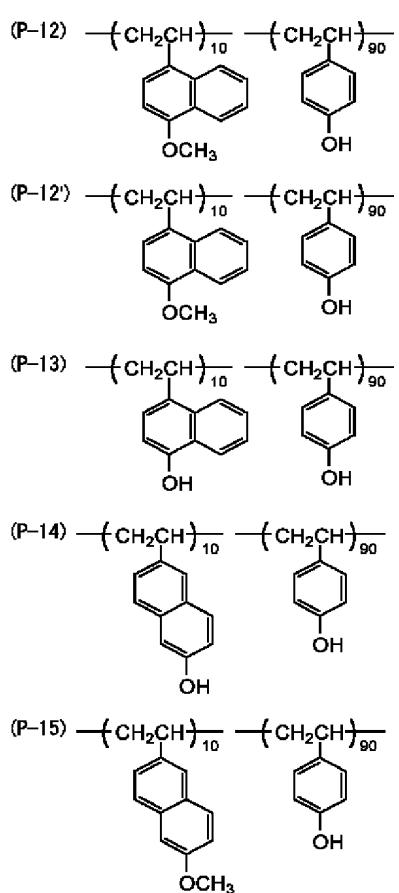
30 【化81】

(6 3)		特開 2 0 0 2 - 2 2 9 1 9 3	
1 2 3	1 2 4	Mw	Mw/Mn
(P-6) 	(P-9) 	5,900	2.15
(P-6') 	(P-10) 	11,600	2.14
(P-6'') 	(P-10') 	9,300	2.54
(P-7) 	(P-10'') 	12,500	2.23
(P-8) 	(P-11) 	11,800	2.00
		20	

【0186】
【化82】

【0187】
【化83】

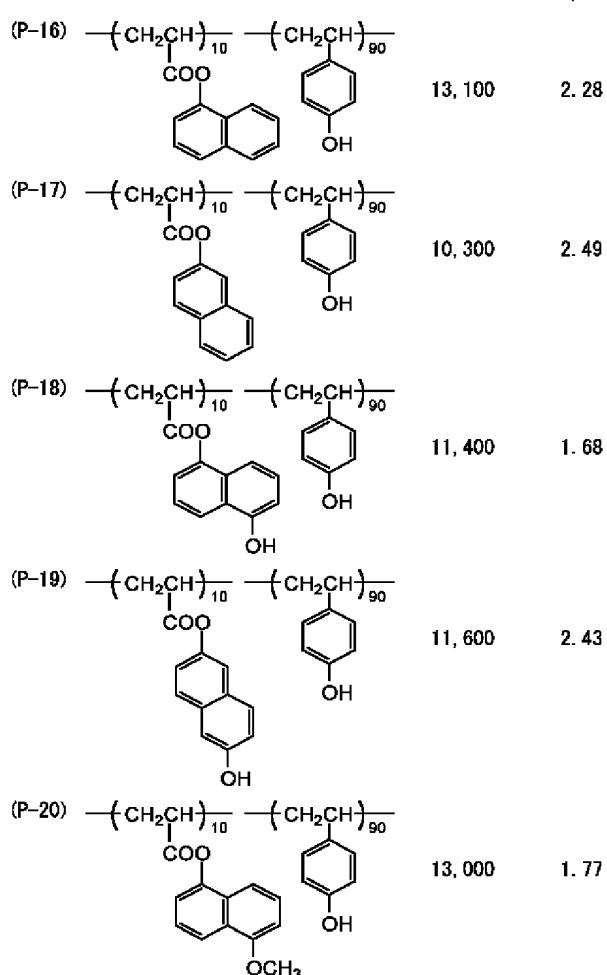
125



(64)

特開2002-229193

126

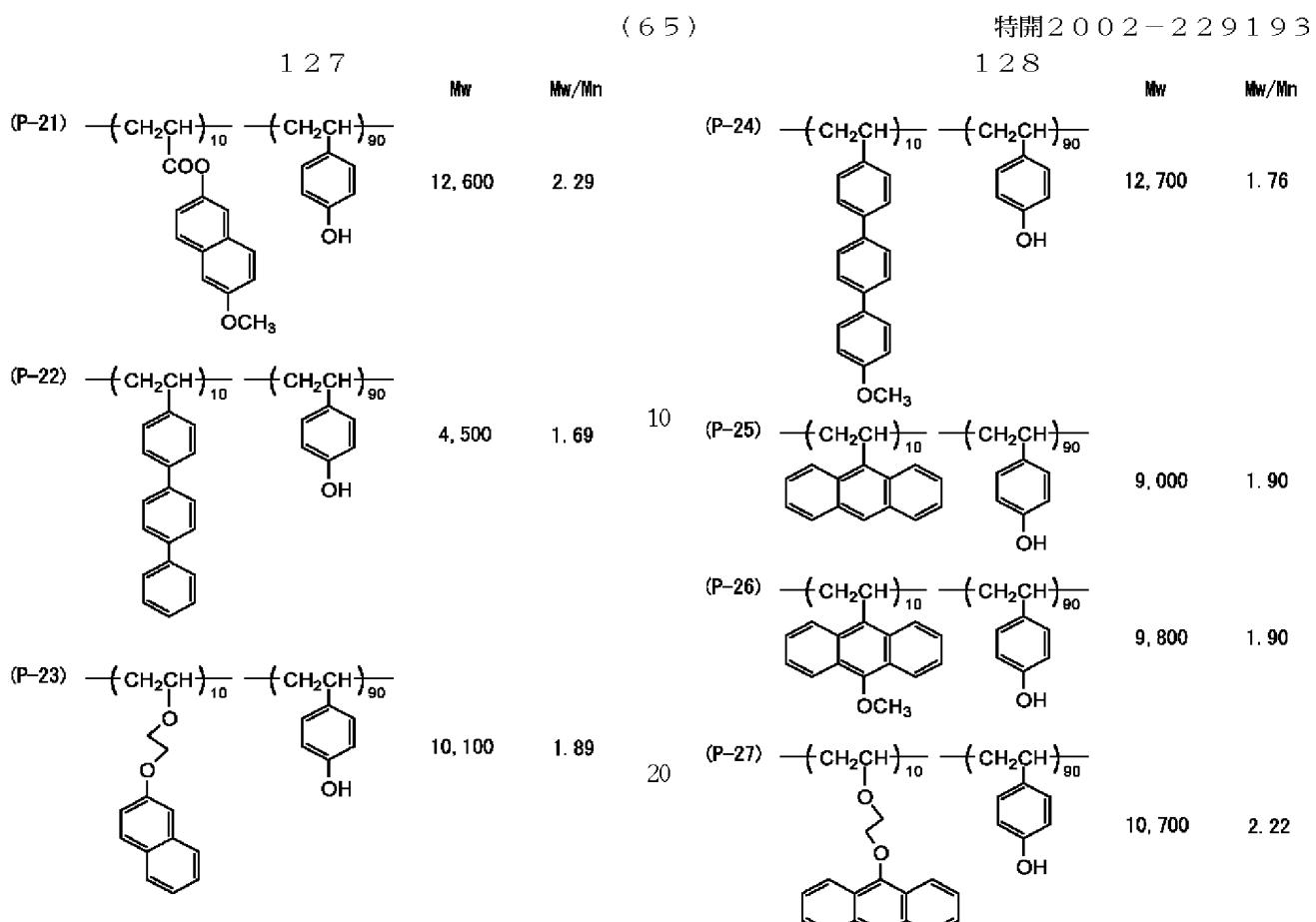


【0188】

【化84】

30 【0189】

【化85】



[0190]

【化86】

〔0191〕

【化87】

(66)

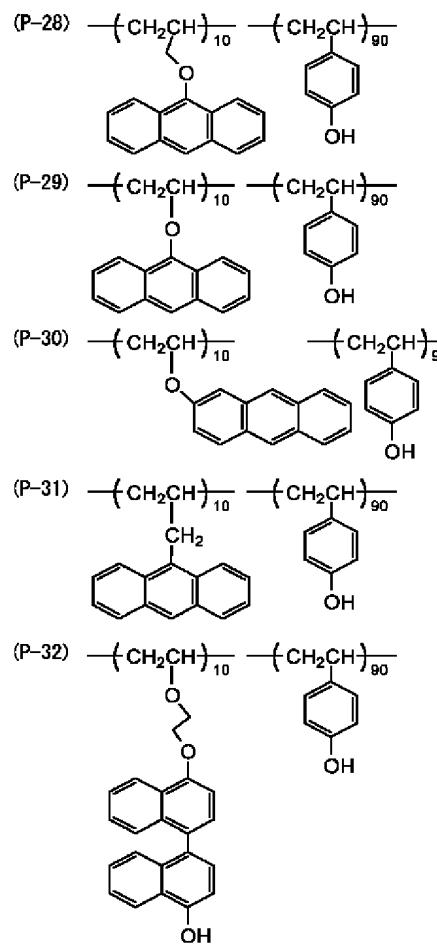
129

特開2002-229193

130

Mw

Mw/Mn



12,400

2.03

10,600

2.38

12,000

1.88

8,800

1.73

8,900

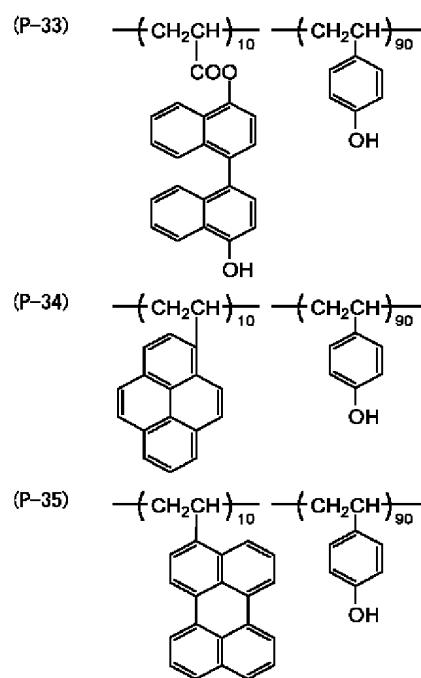
1.63

【0192】

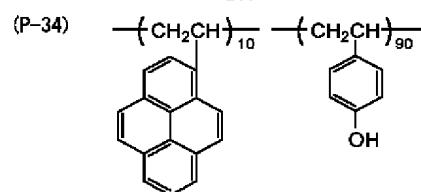
* * 【化88】

Mw

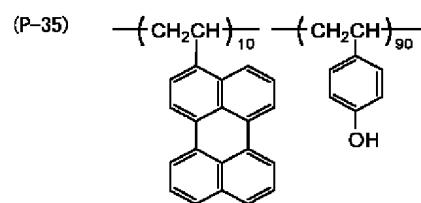
Mw/Mn



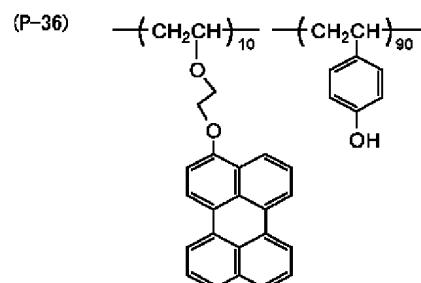
11,600 1.91



5,500 2.13



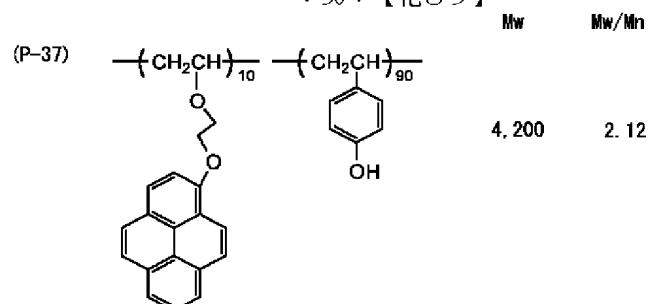
6,100 2.11



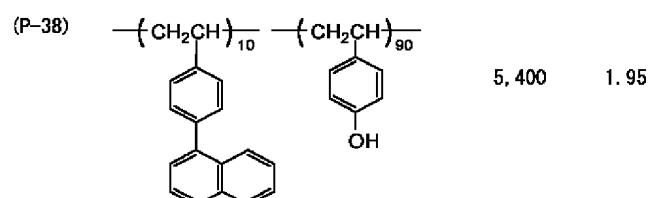
4,500 2.13

【0193】

30【化89】



4,200 2.12



5,400 1.95

【0194】(3) アルカリ可溶性樹脂(C-3)

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂(C-3)は、フェノール性水酸基が部分的に、アルキルエーテル化、アリールエーテル化、アルケニルエーテル化あるいはアリールエーテル化、アルケニルエーテル化あるいはア

※ラルキルエーテル化されたポリビニルフェノール、及びフェノール性水酸基が部分的に、アルキルエーテル化、アリールエーテル化、アルケニルエーテル化あるいはアラルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノー

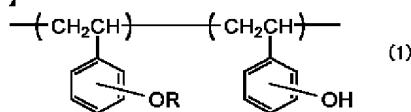
133

ルからなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

【0195】より具体的には、本発明のアルカリ可溶性樹脂(C-3)は、下記一般式(1)で表される樹脂であることが好ましい。

【0196】

【化90】



【0197】一般式(1)において、Rは、炭素数1から12の直鎖状、分枝状あるいは環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*

*イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テープチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。

【0198】上記一般式(1)において、【各種エーテル化されたフェノール単位(mo1)/フェノール単位(mo1)】は、1/99~30/70の範囲が好ましい。

10 【0199】これらの構造の好ましい具体例(BP-1)~(BP-35)を以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0200】

【化91】

		Mw	Mw/Mn
(BP-1)		11,300	1.51
(BP-2)		10,600	2.18
(BP-3)		12,500	1.95
(BP-4)		9,800	1.78
(BP-5)		12,800	1.69

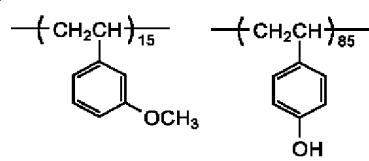
【0201】

※※【化92】

(69)

135

(BP-6)



特開2002-229193

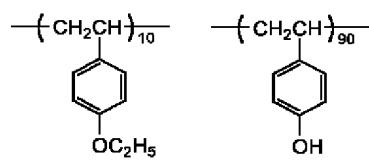
136

Mw/Mn

13,100

2.41

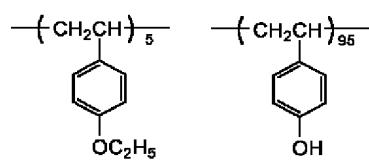
(BP-7)



11,400

1.89

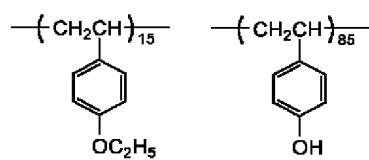
(BP-8)



8,900

1.51

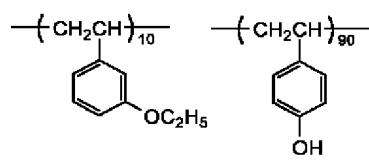
(BP-9)



9,800

2.33

(BP-10)



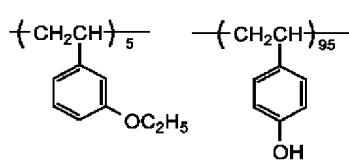
12,800

1.94

【0202】

* * 【化93】

(BP-11)

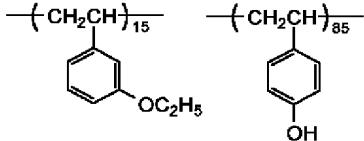


Mw

Mw/Mn

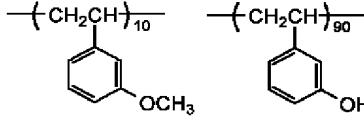
10,100 2.00

(BP-12)



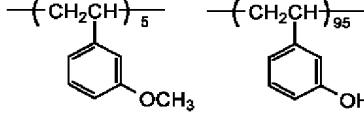
11,800 1.95

(BP-13)



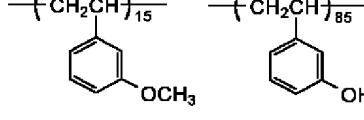
12,300 1.71

(BP-14)



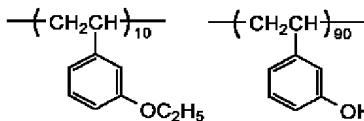
11,500 1.79

(BP-15)



9,600 2.30

(BP-16)



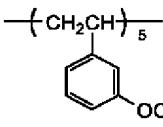
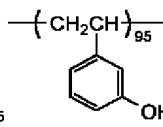
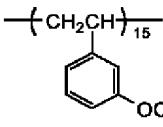
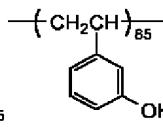
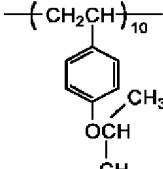
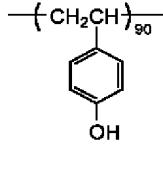
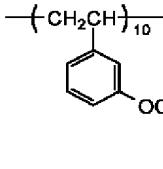
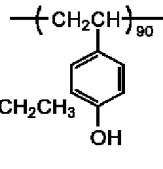
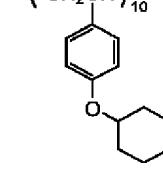
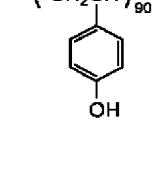
11,200 2.17

【0203】

* * 【化94】

(71)

特開2002-229193

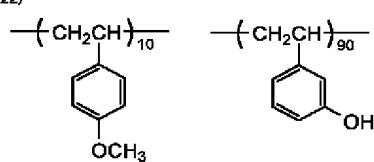
139 (BP-17)	140 Mw Mw/Mn
	
	Mw 8,900
	Mw/Mn 1.96
 (BP-18)	
	
	Mw 11,200
	Mw/Mn 2.11
 (BP-19)	
	
	Mw 9,500
	Mw/Mn 1.70
 (BP-20)	
	
	Mw 9,800
	Mw/Mn 2.14
 (BP-21)	
	
	Mw 9,100
	Mw/Mn 2.50

【0204】

* * 【化95】

1 4 1

(BP-22)



Mw

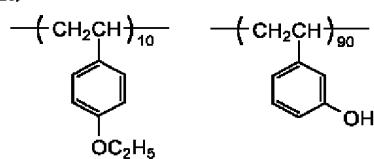
Mw/Mn

1 4 2

10,200

2.47

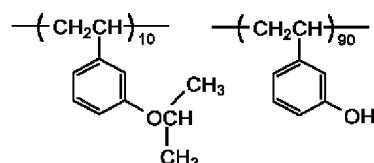
(BP-23)



12,700

2.13

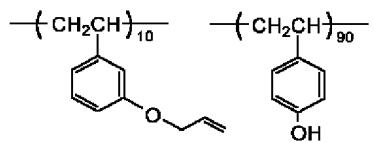
(BP-24)



9,100

1.57

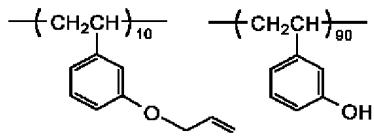
(BP-25)



9,200

1.15

(BP-26)



11,000 1.66

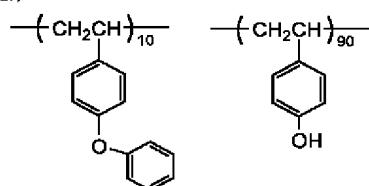
【0205】

* * 【化96】

(73)

143

(BP-27)



特開2002-229193

144

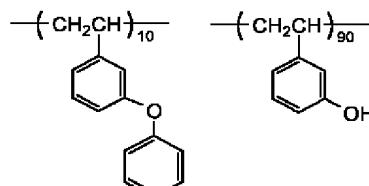
Mw

Mw/Mn

9,200

1.15

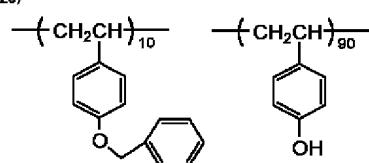
(BP-28)



11,000

1.66

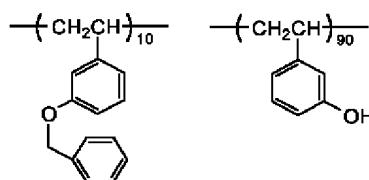
(BP-29)



9,200

1.15

(BP-30)



11,000

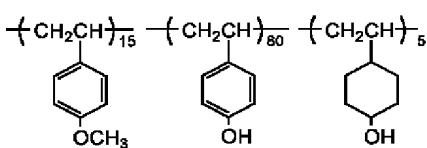
1.66

【0206】

* * 【化97】

145

(BP-31)

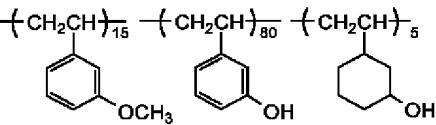


Mw

Mw/Mn

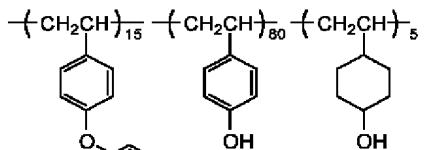
9,200 1.15

(BP-32)



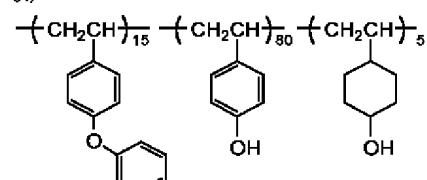
11,000 1.66

(BP-33)



9,200 1.15

(BP-34)



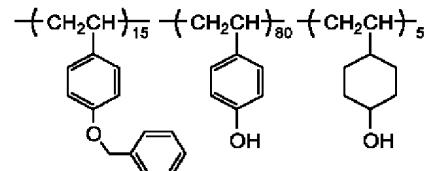
9,200 1.15

【0207】

* * 【化98】

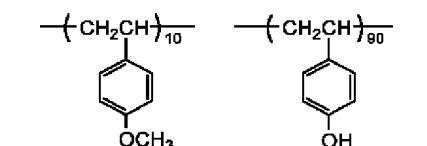
Mw Mw/Mn

(BP-35)



9,200 1.15

(BP-1)



9,800 1.15

【0208】本発明における、アルカリ可溶性樹脂(C-3)は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の方法によって合成できる。対応するモノマーを組み合わせてラジカル重合を行うのが最も簡単であるが、モノマーによってはカチオン重合、アニオン重合を利用した場合に、より好適に合成できる。また、重合開始種によってモノマーが重合以外の反応を起こす場合には、適当な保護基を導入したモノマーを重合し、重合後に脱保護することによって望む重合体を得ることができる。また、アルコキシを有する重合体については、対応する水酸基を有する重合体の水酸基をエーテル化反応を

40※行うことによっても望む重合体を得ることができる。重合法については、実験化学講座28高分子合成、新実験化学講座19高分子化学【I】等に記載されている。

【0209】また、本発明のアルカリ可溶性樹脂(C-3)の重量平均分子量は、3,000を超える、1,000,000以下であるのが好ましく、より好ましくは3,000を超える、500,000以下、さらに好ましくは3,000を超える、100,000以下である。

【0210】上記の合成方法により合成できるアルカリ可溶性樹脂(C-3)の分子量分布(Mw/Mn)は、1.0~1.5であることが好ましく、これにより、特

にレジストを高感度化することができる。なお、このような分子量分布のアルカリ可溶性樹脂は、上記合成方法において、リビングアニオン重合を利用することによって合成することができる。樹脂(C)の添加量は、組成物の全固形分に対し、30～95重量%、好ましくは40～90重量%、更に好ましくは50～80重量%の範囲で使用される。

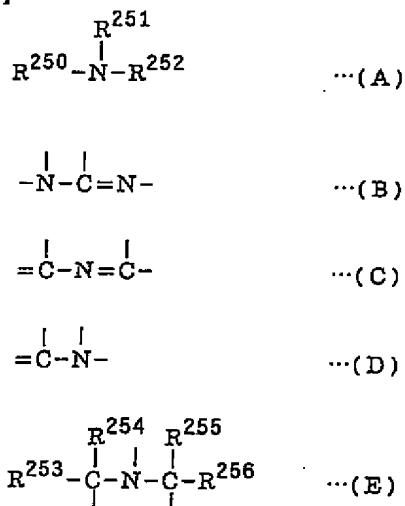
【0211】アルカリ可溶性樹脂の組成物中の含有量は、組成物中の全固形分に対して、一般的に30～97重量%、好ましくは45～95重量%、特に好ましくは65～90重量%である。

【0212】〔5〕酸拡散抑制剤

本発明の組成物には、電子線又はX線の照射後加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-t₀p形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には電子線又はX線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpK_a値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0213】

【化99】



【0214】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含

む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0215】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のブリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0216】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0217】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0218】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場

合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0219】[6] 本発明の組成物に使用されるその他の成分

(1) 増感剤

本発明の組成物には、電子線又はX線の照射時に酸の発生効率又は発生量を向上させる目的で、増感剤を使用しても良い。このような増感剤としては、電子線又はX線のエネルギーを吸収して2次電子を発生し得る化合物が好ましい。具体的には電子密度の大きい芳香族化合物であり、例えばアルコキシ基、ヒドロキシ基等の電子供与基が置換したベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の単環又は多環化合物が挙げられる。

【0220】(2) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペクタノン、2-ヘプタノン、アーブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0221】(3) 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0222】ポリオキシエチレンソルビタンモノステア

レート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フローラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードFAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローN.O.75, N.O.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0223】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0224】尚、フッ素系及びシリコン系界面活性剤のうち少なくとも1種の界面活性剤が配合されることが好ましい。また、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤が配合されることも好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-22674号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301, EF303、(新秋田化成(株)製)、フローラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171, F173, F176, F189, R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、0.001~2重量部、好ましくは0.01~1重量部である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。これらの界面活性剤の添加により、レジスト膜の面内均一性が増し、解像力が向上する効果があ

る。

【0225】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のネガ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に電子線（75 keV以上）の加速電圧条件下）又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リソス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0226】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソブロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

【0227】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0228】(1) アルカリ可溶性樹脂(C-1)の合成

【合成例1(樹脂(C-1)例(1)の合成)】脱水したテトラヒドロフラン500mLに重合触媒としてn-ブチルリチウム0.004モルを添加し、-78℃に冷却した後、同じく-78℃に冷却した3-テーブトキシスチレン35g(0.20モル)のテトラヒドロフラン20mL溶液を加えて1時間攪拌させた。その後、反応液にメタノール10mLを加え、重合反応を停止させた。得られた反応液を攪拌下、メタノール中に投入することにより、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を沪過、乾燥した後、アセトン300mLに溶解し、36%塩酸を3mL加えて60℃にて8時間、加熱攪拌させた。その後イオン交換水2L中に、攪拌下投入することにより、白色の樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、メタノールに溶解しヘキサン中に再沈させることを2度繰り返し、本発明の樹脂(C-1)例(35)15.8gを得た。NMR測定により、樹脂の構造が(C-1)例(1)であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で6,800、分子量分布(Mw/Mn)で1.3であった。以下、同様にして本発明の(C-1)の樹脂を合成した。

スチレン換算)で5,100、分子量分布(Mw/Mn)で1.1であった。

【0229】【合成例2(樹脂(C-1)例(19)の合成)】合成例1の3-テーブトキシスチレン35gの代わりに、3-テーブトキシスチレン24.7g(0.14モル)と4-テーブトキシスチレン10.6g(0.06モル)を用い、その他は合成例1と同様にして、本発明の樹脂(C-1)例(19)18.6gを合成した。NMR測定により、樹脂の構造が(C-1)例(19)であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で4,900、分子量分布(Mw/Mn)で1.1であった。

【0230】【合成例3(樹脂(C-1)例(24)の合成)】合成例1の3-テーブトキシスチレン35gの代わりに、3-テーブトキシスチレン30g(0.17モル)と3,4-ジメトキシスチレン4.9g(0.03モル)を用い、その他は合成例1と同様にして、本発明の樹脂(C-1)例(24)19.6gを合成した。NMR測定により、樹脂の構造が(C-1)例(24)であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で4,500、分子量分布(Mw/Mn)で1.2であった。

【0231】【合成例4(樹脂(C-1)例(35)の合成)】3-テーブトキシスチレン30g(0.17モル)、1-ビニルナフタレン4.6g(0.03モル)、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)50mgを1-メトキシ-2-プロパノール80mLに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃に加熱した1-メトキシ-2-プロパノール20mL中に2時間かけて滴下した。2時間後開始剤50mgを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を沪過、乾燥後、アセトン300mLに溶解し、36%塩酸を3mL加えて60℃にて8時間、加熱攪拌させた。その後イオン交換水2L中に、攪拌下投入することにより、白色の樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、メタノールに溶解しヘキサン中に再沈させることを2度繰り返し、本発明の樹脂(C-1)例(35)15.8gを得た。NMR測定により、樹脂の構造が(C-1)例(35)であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で6,800、分子量分布(Mw/Mn)で1.3であった。以下、同様にして本発明の(C-1)の樹脂を合成した。

【0232】(2) アルカリ可溶性樹脂(C-2)の合成

50 (2-1) 3,4-ジメトキシスチレン16.4g

153

(0.1 mol)、4-*t*-ブロキシスチレン15.8.7 g (0.9 mol)を乾燥THFに溶解し、窒素気流下70°Cに加熱し、和光純薬製アゾ系ラジカル開始剤V-601を前記モノマー総モル数の2%加えた。8時間反応させた後、反応液をTHFで希釈し、ヘキサン中で沈殿させ、精製してポリマーを取り出した。常法により酸で分解して、樹脂(C-2)例(P-1)を得た。GPC測定により、重量平均分子量(M_w)、分子量分散度(M_w/M_n)を決定した。

(2-2) 上記と同様の方法、及び、保護したモノマー(例: 4-ベンジルオキシスチレン)を用いてBF₃・Et₂Oによるカチオン重合とを使い分けて樹脂(C-2)例である、(P-1')、(P-1'')、(P-2)～(P-51)を合成した。

(2-3) 3,4-ジメトキシスチレン1.64 g (0.01 mol)、4-*t*-ブロキシスチレン15.9 g (0.09 mol)を乾燥THFに溶解し、封管中-78°Cで1 mmolのs-ブチルリチウムを用い、ガラスシールを破って反応を開始させた。大量のヘキサン中に沈殿させ粉体を集めて精製した。定法により酸で処理して樹脂(C-2)例(P-1'')を得た。

【0233】(3) アルカリ可溶性樹脂(C-3)の合成

(3-1) 4-*t*-ブロキシスチレン/15 gを乾燥THF 27 gに加えた後、窒素気流下70°Cに加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤V-601を前記モノマーの2モル%加え、反応を開始させた。3時間反応させた後、再びV-601を2モル%加え、さらに3時間反応させた。反応混合物をTHFで希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩酸酸性溶液下で分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を二度繰り返し、減圧下乾燥して樹脂(C-3)例(BP-1)を得た。THF溶媒GPC測定により、分子量(M_w:ポリスチレン換算)、分子量分散度(M_w/M_n)を求めた。

(3-2) ポリヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000)20 gをNMP 80 mlに溶解した。炭酸カリウム及び沃化メチルをそれぞれ0.017モル加え、40°Cで4時間攪拌した。酢酸0.017モルを加

154

え、水に投入した。酢酸エチルで抽出し乾燥して樹脂(C-3)例(BP-1')を得た。他の樹脂(C-3)例もそれと同様にして合成した。

【0234】(溶解阻止剤化合物の合成例-1: 化合物例41の合成) 1, 3, 3, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン4.4 gをN, N-ジメチルアセトアミド250 mlに溶解させ、これに炭酸カリウム77.7 g、次いでプロモ酢酸*t*-ブチル90.3 gを加え、120°Cにて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2 Lに投入し、得られた粘稠物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると、化合物41(Rは全て-CH₂COOC₄H₉(t)基)8.7 gが得られた。

【0235】(溶解阻止剤化合物の合成例-2: 化合物43の合成) α , α , α' , α'' , α''' , α'''' , 一ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリエチルベンゼン14 gをN, N-ジメチルアセトアミド120 mlに溶解させ、これに炭酸カリウム22 g、次いでプロモ酢酸*t*-ブチル27 gを加え120°Cにて5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2 Lに投入し、得られた粘稠物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例43(Rはすべて-CH₂COOC₄H₉(t))が19.5 g得られた。

【0236】同様にして、以下の実施例で使用した樹脂、溶解阻止剤を合成した。

【0237】[実施例1～10及び比較例1～2]

(1) レジストの塗設

下記表2に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5 gに溶解し、これにトリフェニルイミダゾール0.003 gと界面活性剤としてメガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製)0.001 gを添加して、本発明のレジスト組成物を調整した。各試料溶液を0.1 μmのテフロン(登録商標)フィルターで沪過した後、スピンドルによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に塗布し、110°C、90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚0.3 μmのレジスト膜を得た。

【0238】

【表1】

10

20

30

40

155
表1

	樹脂(B) (1.05g)	酸発生剤	溶解阻止剤 (0.25g)	その他の 酸発生剤
実施例1	(1)	(PAG5-2)(0.10g)	(41)	
実施例2	(19)	(PAG5-5)(0.10g)	(16)	
実施例3	(20)	(PAG5-14)(0.07g)	(27)	(PAG6-15)(0.03g)
実施例4	(24)	(PAG5-7)(0.10g)	(34)	
実施例5	(P-3')	(PAG5-1)(0.10g)	(37)	
実施例6	(P-10')	(PAG5-13)(0.10g)	(41)	
実施例7	(P-14)	(PAG5-8)(0.07g)	(43)	(PAG4-3)(0.03g)
実施例8	(BP-19)	(PAG5-5)/(PAG5-16) =1/1(0.10g)	(27)	
実施例9	(BP-21)	(PAG5-6)(0.07g)	(43)	(PAG6-1)(0.03g)
実施例10	(BP-29)	(PAG5-5)(0.07g)	(16)	(PAG6-7)(0.03g)
比較例1	(樹脂a)	-	(41)	(PAG3-21)(0.10g)
比較例2	(樹脂b)	-	(37)	(PAG4-3)(0.10g)

【0239】尚、表1において、樹脂(19)、(20)及び(24)の組成(モル比)及び分子量は以下の通りである。また比較例で使用した樹脂(a)、樹脂(b)は以下のものである。

【0240】(19) : $x/y = 70/30$ 、 $M_w = 4,900$ 、 $M_w/M_n = 1.1$

(20) : $x/y = 85/15$ 、 $M_w = 5,800$ 、 $M_w/M_n = 1.1$

(24) : $x/y = 85/15$ 、 $M_w = 4,500$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

【0241】比較例の樹脂(a) : ポリ(3-ヒドロキシスチレン)(構造例(1))

$M_w = 9,700$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

比較例の樹脂(b) : ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、 $M_w = 5,900$ 、 $M_w/M_n = 1.1$

また、溶解阻止剤のRは、いずれも $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ (t)である。

* 【0242】(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110°Cの真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリノスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0243】また、感度は、0.20μmライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、その照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。0.20μmライン(ライン:スペース=1:1)が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射エネルギーを感度とした。性能評価結果を表2に示した。

【0244】

【表2】

	感度(μC/cm ²)	解像度(μm)	パターンプロファイル
実施例1	10	0.11	矩形
実施例2	9	0.10	矩形
実施例3	10	0.10	矩形
実施例4	10	0.11	矩形
実施例5	8	0.10	矩形
実施例6	9	0.11	矩形
実施例7	9	0.11	矩形
実施例8	8	0.10	矩形
実施例9	10	0.10	矩形
実施例10	7	0.11	矩形
比較例1	15	0.14	ややテーパー
比較例2	12	0.15	逆テーパー、膜減り

【0245】表2の結果より本発明のポジ型レジスト組成物は、比較例に比べ、感度が大きく優れ、解像度、プロファイルも向上することが判る。

【0246】【実施例11～13及び比較例3】上記実施例2、5、8と、比較例1の組成を用い、上記と同様にして作成したレジスト膜に対し、100KeVの加速電圧の条件で、電子線描画装置を用いて照射を行った。※

※照射後に上記実施例と同様に加熱、現像、リノスを行い、得られたパターンを走査型電子線顕微鏡により観察した。上記実施例と同様に評価した結果を表3に示した。

【0247】

【表3】

表3

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度(μm)	パターンプロファイル
実施例11	1.4	0.09	矩形
実施例12	1.2	0.09	矩形
実施例13	1.2	0.09	矩形
比較例3	2.4	0.12	ややテーパー

【0248】表3の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物は、比較例の組成物に対し、高加速電圧での電子線照射においても、良好な感度、解像度、パターンプロファイルを示すことが判る。

【0249】

* 【発明の効果】本発明の電子線及びX線用ポジ型レジスト組成物により、高加速電圧の条件においても、感度、解像度に優れ、矩形なプロファイルを有するポジ型レジスト組成物を提供できる。

*

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	502R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05
 AC06 AD03 BE00 BE10 BG00
 CB42 CC20
 4J002 BC011 BC041 BC121 BE041
 BG071 CC031 CC041 CC051
 CC071 ED057 EH097 EV216
 EX037 FD200 FD206 FD207
 GP03
 4J100 AB00Q AB02Q AB07P AB07Q
 AE09P AL03Q AL08P AM21P
 AQ01P AQ01Q BA03P BA03Q
 BA05P BA05Q BA10P BA10Q
 BA15P BA15Q BA34P BA37P
 BA40Q BB01P BB01Q BB03Q
 BC43P BC48P BC58P CA01
 CA04 JA38